

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HENRI ORZALESI

1^{re} THÈSE

« RÉACTIVITÉ COMPARÉE de l'INDANE et de la TÉTRALINE »

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 14 Mars 1961 devant la Commission d'Examen

MM. M. MOUSSERON, *Professeur, Président.*

Mlle G. CAQUIL, *Professeur*

J. GRANIER, *Professeur*

R. GRANGER, *Professeur*

à la Faculté de Pharmacie

} *Examineurs*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1961

Réactivité comparée
de l'Indane et de la Tétraline

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HENRI ORZALES

1^{re} THÈSE

« RÉACTIVITÉ COMPARÉE de l'INDANE et de la TÉTRALINE »

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 14 Mars 1961 devant la Commission d'Examen

MM. M. MOUSSERON, *Professeur, Président.*

Mlle G. CAUQUIL, *Professeur*

J. GRANIER, *Professeur*

R. GRANGER, *Professeur*

à la Faculté de Pharmacie

} *Examineurs*

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

<i>Doyen ...</i>	P. MATHIAS,	Professeur de Zoologie et Biologie générale.
<i>Assesseur</i>	J. SALVINIEN,	Chimie - Physique.
<i>Professeurs honoraires ...</i>	J. PAVILLARD, R. JACQUES, M. CASTERAS, E. CARRIÈRE, E. TURRIÈRE, J. SOULA, G. DENIZOT.	
<i>Professeurs titulaires</i>	M. MOUSSERON, Chimie organique. L. EMBERGER, Botanique. C. BOUHET, Physique. P. CHATELAIN, Minéralogie et Cristallographie. Mlle O. TUZET, Zoologie et Biologie Générale. Mlle G. CAUQUIL, Chimie organique. J. GRANIER, Physique. J.-L. TROCHAIN, Botanique coloniale. G. COUCHET, Mécanique Supérieure. J.-P. KAHANE, Analyse Supérieure. Mlle A.-M. VERGNOUX, Physique. P. SILBER, Chimie minérale. J. AVIAS, Géologie. P. VIELES, Chimie. J. RABINOVITCH, Physique. E. KAHANE, Chimie biologique. J.-J. MOREAU, Mécanique rationnelle. B. CHARLES, Mathématiques pures.	
<i>Professeur associé</i>	E. AKUTOWICZ,	Mathématiques.
<i>Professeurs sans chaire ...</i>	J. MOTTE, Botanique. Mme J. CHARLES, Mathématiques. C. CHALIN, Physique. R. JACQUIER, Chimie. R. JOUTY, Physique. R. NOZERAN, Botanique. Mlle de POUQUES, Botanique.	
<i>Maîtres de Conférences ...</i>	R. LAFONT, Physique. I. ASSENMACHER, Physiologie animale. J. FALGUEIRETTES, Minéralogie. L. EUZET, Zoologie. C. ROUMIEU, Mathématiques. J. PERETTI, Physique. M. MATTAUER, Géologie. P. CAILLON, Physique. J. REMY, Géologie. G. TOURNE, Chimie minérale. H. ANDRILLAT, Astronomie. P. MURAOUR, Géophysique appliquée. Mme VERNET-CORNUBERT, Biologie animale. A. BONNET, Botanique. P. DEMANGEON, Géologie. E. GROUBERT, Physique. H. CHRISTOL, Chimie. Mme LAFON, Mathématiques.	
<i>Chargés d'Enseignement ...</i>	M. LEFRANC, Mathématiques. M. MARTINEAU, Mathématiques.	
<i>Secrétaire principal</i>	E. SIAU.	



A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR GRANGER

Professeur à la Faculté de Pharmacie

Membre correspondant de l'Académie de Pharmacie



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR LE PROFESSEUR MOUSSERON

Professeur à la Faculté des Sciences

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

Membre correspondant de l'Académie des Sciences

Membre correspondant de l'Académie de Pharmacie

Chevalier de la Légion d'Honneur

A MADEMOISELLE LE PROFESSEUR CAUQUIL

Professeur à la Faculté des Sciences

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GRANIER

Professeur à la Faculté des Sciences

AVANT - P R O P O S

Avant d'aborder l'exposé de cette thèse, je tiens à exprimer à mon Maître, Monsieur le Professeur GRANGER, mes sentiments de très vive et très sincère reconnaissance. La qualité de son enseignement, ses conseils éclairés, les puissants moyens de recherche qu'il met à la disposition de ses élèves, m'ont permis de mener à bien ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je me permets d'adresser à Monsieur le Professeur MOUSERON mes remerciements pour l'honneur qu'il me fait, en acceptant de présider ce jury. Le dynamisme et l'enthousiasme de ce Chef d'Ecole, resteront pour moi un exemple.

Mes remerciements s'adressent également à Mademoiselle CAUQUIL qui m'a accueilli dans son laboratoire, dès mes premières années d'études, et qui, depuis, n'a cessé de me prodiguer ses précieux conseils.

Que Monsieur le Professeur GRANIER, qui a bien voulu accepter de siéger à ce jury, et qui m'a aimablement guidé dans la réalisation de mon second sujet, trouve ici, l'expression de ma gratitude.

Cette thèse a été faite à la Faculté de Pharmacie. J'exprime ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Doyen GIROUX, pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée.

Mes remerciements s'adressent aussi à M. BARRERA, pour les conseils amicaux qu'il m'a donnés au début de ce travail, ainsi qu'à MM. FAVIER et MURATELLE pour l'aide technique qu'ils m'ont apportée.

INTRODUCTION

Depuis la publication de MILLS et NIXON, qui expliquaient la différence de comportement entre dérivés de l'indane et de la tétraline par une localisation particulière des doubles liaisons, ces hydrocarbures ont fait l'objet de nombreux travaux. De l'ensemble de ces travaux quelquefois contradictoires, il ressort que les doubles liaisons ne sont pas plus fixées dans l'indane, que dans la tétraline, que dans le benzène (*). Des diagrammes moléculaires ont été proposés pour expliquer les écarts de réactivité, mais comme leur calcul s'appuie sur certaines réactions chimiques, sur l'hyperconjugaison, leurs conclusions sont liées aux valeurs des hypothèses de base. Or, précisément, l'influence de l'hyperconjugaison du cycle saturé chez ces deux hydrocarbures, a été controversée.

Les sommets aromatiques de la tétraline et de l'indane présentent des réactivités analogues dans de nombreuses réactions, par contre chez certains composés, comme les indanol-5 et tétralol-6, les réactivités des sommets homologues sont très différentes.

Une explication englobant tous les faits expérimentaux reste à énoncer. C'est une contribution à l'explication de ce problème pour les benzocyclanes que nous avons tentée dans le présent travail.

(*) Les références des principaux articles généraux relatifs à l'effet Mills-Nixon, sont données au début de la bibliographie.

Cette thèse a été faite à la Faculté de Pharmacie. J'exprime ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Doyen GIROUX, pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée.

Mes remerciements s'adressent aussi à M. BARRERA, pour les conseils amicaux qu'il m'a donnés au début de ce travail, ainsi qu'à MM. FAVIER et MURATELLE pour l'aide technique qu'ils m'ont apportée.

INTRODUCTION

Depuis la publication de MILLS et NIXON, qui expliquaient la différence de comportement entre dérivés de l'indane et de la tétraline par une localisation particulière des doubles liaisons, ces hydrocarbures ont fait l'objet de nombreux travaux. De l'ensemble de ces travaux quelquefois contradictoires, il ressort que les doubles liaisons ne sont pas plus fixées dans l'indane, que dans la tétraline, que dans le benzène (*). Des diagrammes moléculaires ont été proposés pour expliquer les écarts de réactivité, mais comme leur calcul s'appuie sur certaines réactions chimiques, sur l'hyperconjugaison, leurs conclusions sont liées aux valeurs des hypothèses de base. Or, précisément, l'influence de l'hyperconjugaison du cycle saturé chez ces deux hydrocarbures, a été controversée.

Les sommets aromatiques de la tétraline et de l'indane présentent des réactivités analogues dans de nombreuses réactions, par contre chez certains composés, comme les indanol-5 et tétralol-6, les réactivités des sommets homologues sont très différentes.

Une explication englobant tous les faits expérimentaux reste à énoncer. C'est une contribution à l'explication de ce problème pour les benzocyclanes que nous avons tentée dans le présent travail.

(*) Les références des principaux articles généraux relatifs à l'effet Mills-Nixon, sont données au début de la bibliographie.

ACIDES ARYL PROPIONIQUES NON SUBSTITUÉS

Dans les cas des acides (indanyl-5')-3 propionique et (tétraly-6')-3 propionique, on trouve les données suivantes dans la littérature :

ARNOLD et BARNES [1], puis ARNOLD et RONDESTVEDT [2], ont cyclisé l'acide (indanyl-5')-3 propionique (I. $n = 3$, $R = R_1 = R_2 = H$) et ne décrivent que la cétone de cyclisation en 6' (en position β) : la cyclopenteno-5,6 indanone-1.

Dans le cas de l'acide (tétraly-6')-3 propionique (I. $n = 4$; $R = R_1 = R_2 = H$), les données sont contradictoires. Pour DARZENS et LÉVY [3] la cyclisation du chlorure d'acide par le chlorure d'aluminium en milieu nitrobenzénique, conduit à une cétone $F = 47^\circ$, qu'ils considèrent comme résultant de la fermeture en 7' (en une position β) à la suite de son oxydation en acide pyromellique.

Toutefois, l'acide utilisé, obtenu à partir d'une chlorométhylation de la tétraline, est donné comme présentant un point de fusion de 127° (133° pour son amide). Or, le point de fusion de cet acide obtenu par d'autres voies, notamment par réaction de Willgerodt, est pour NEWMAN et ZAHM [4], ainsi que pour ARNOLD et BARNES [5], de $81^\circ 5-82^\circ 5$; nous avons trouvé pour l'amide $F. 99-100^\circ$. ARNOLD et RONDESTVEDT [6] par cyclisation du chlorure d'acide avec le chlorure stannique en milieu nitrobenzénique, isolent une cétone $F = 46-46^\circ 5$ à laquelle ils attribuent la structure d'un cyclohexeno-6,7 indanone par cyclisation en position 5' (sur une position α). Ils démontrent la structure par hydrogénation en cyclohexeno-6,7 indane. Ce produit étant identique à celui obtenu par hydrogénation de la cétone provenant de la cyclisation de l'acide (tétraly-5')-3 propionique.

Nous avons synthétisé ces deux acides (indanyl-5') et (tétralyl-6')-3 propioniques F. 83° et F. 82° par une réaction de Willgerodt à partir des éthylocétones. Les chlorures d'acides correspondants ont été cyclisés par le chlorure d'aluminium et par le chlorure stannique.

Dans le cas de l'indane on obtient par Cl_3Al un produit de cyclisation brut qui est cristallisé. La chromatographie sur alumine permet de séparer les deux indanones isomères II et III (*) provenant des cyclisations dans les deux positions α et β possibles. La cyclopenteno-5,6 indanone-I (III) F. 82° représentant 90 % du mélange, la cyclopenteno-6,7 indanone-I (II) F. 85-86° ne représentant qu'environ 10 %.

Dans le cas de la tétraline, nous avons obtenu des résultats analogues en employant soit le chlorure d'aluminium, soit le chlorure stannique comme catalyseur. On obtient après cyclisation un produit liquide qui, par chromatographie sur alumine peut être séparé en deux indanones F = 53° et 56°, résultant de la cyclisation en position α et β . Mais avec le noyau tétraline, la cyclohexeno-5,6 indanone-I (V) ne représente qu'environ 25 % du mélange, alors que la cyclohexeno-6,7 indanone-I représente (IV) les 75 % du mélange. Les structures de ces indanones ont été déterminées par leurs spectres d'absorption ultra-violetes.

L'isolement des cétones isomères montre que la réaction de cyclisation s'effectue sur les deux sommets possibles à la fois. Alors qu'elle est préférentielle sur une position β dans le cas de l'indane, c'est au contraire surtout en α qu'elle a lieu avec la tétraline.

Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus au laboratoire par A. MURATELLE et partiellement publiés [7], on peut constater que le rapport des réactivités : sommet α /sommets β est le plus faible dans le cas de l'indane, le plus élevé dans le cas de la tétraline, le toluène ayant des valeurs intermédiaires.

	Cyclisation	
	en α	en β
acide (indanyl-5')-3 propionique	10 %	90 %
acide (méthyl-3' phényl)-3 propionique.....	50 %	50 % [7]
	—	≠ 100 % [8]
acide (tétralyl-6')-3 propionique	75 %	25 %

(*) Voir tableau A.

ACIDES ARYL PROPIONIQUES SUBSTITUÉS

A) Acide (tétralyl-6')-3 phényl-3 propionique

Dans le cas des acides (tétralyl-6')-3 propioniques substitués sur la chaîne propionique, on ne trouve pas dans la littérature des résultats concordants.

MARTIN, en 1941 [9] a effectué la cyclisation du chlorure de l'acide (tétralyl-6')-3 méthyl-2 propionique ($I : n = 4$, $R_1 = CH_3$, $R = R_2 = H$), en mélange avec son isomère 5' et a séparé un produit cétonique liquide. L'oxydation ne donnant que l'acide mellophanique, il considère que la fermeture n'est observable qu'en position 5'.

Les deux cétones de cyclisation ont, au contraire, été isolées en 1946 en quantités sensiblement égales, par l'intermédiaire de leurs semicarbazones, par Mlle CAUQUIL et BARRERA [10] dans l'action du chlorure stannique ou du chlorure d'aluminium sur le chlorure de l'acide (tétralyl-6')-3 butyrique ($I : n = 4$, $R = R_1 = H$; $R_2 = CH_3$) ou de l'acide sulfurique sur l'acide.

De même, SMITH et GORDON, en 1951 [11] étudiant la cyclisation sulfurique de l'acide (tétralyl-6')-3 méthyl-3 butyrique ($I : n = 4$, $R_1 = H$, $R = R_2 = CH_3$), ont isolé deux cétones par cristallisation et chromatographie de leurs dinitro-phénylhydrazones.

Dans la plupart de ces recherches, les cétones sont séparées par cristallisation fractionnée de leur dérivé et souvent les structures sont établies par dégradation oxydative.

Nous avons constaté que la cyclisation de l'acide (tétralyl-6')-3 phényl-3 propionique peut être précisée, car les deux cétones sont directement isolables. L'étude de la cyclisation de

cet acide avait été abordée par Mlle CAUQUIL et BARRERA [12], mais ces auteurs n'avaient pas étudié la structure du composé obtenu.

Nous avons été aussi amenés à étudier comparativement en opérant dans les mêmes conditions la cyclisation des acides (tétralyl-6')-3 phényl-3 propionique et (indanyl-5')-3 phényl-3 propionique; la substitution phénylée alourdissant les molécules de cétones obtenues.

a) *Cyclisation de l'acide (tétrahydro-1', 2', 3', 4' naphthyl-6')-3 phényl-3 propionique (*)*.

L'acide (tétralyl-6')-3 phényl-3 propionique $F = 148^{\circ}$ a été préparé par Mlle CAUQUIL et BARRERA [12]. La tétralyl-6 phényl cétone, par réaction de Reformatsky avec le bromacétate d'éthyle, conduit aux acides acryliques qui sont hydrogénés à l'amalgame de sodium.

Nous avons repris cette synthèse à partir de la tétralyl-6 phénylcétone [13] [14]. L'hydrogénation de l'acide acrylique (VI) a été effectuée en présence de nickel Raney sous pression (75 kg, 80°).

L'acide (tétralyl-6')-3 phényl-3 propionique a été aussi obtenu par deux autres voies.

1) par chauffage du tétralyl-6 phényl carbinol (15) avec l'acide malonique. On obtient l'acide propionique VII avec un rendement de 40 %;

2) par condensation de la tétraline avec l'acide cinnamique, en présence de chlorure d'aluminium, en milieu sulfure de carbone, avec un rendement de 50 % en acide propionique VII.

Dans cette dernière réaction, l'union s'effectue préférentiellement en 6, position correspondant au point d'attaque de la tétraline dans les réactions de Friedel et Crafts.

Nous avons constaté que l'action du chlorure stannique à 0° - 5° sur le chlorure de l'acide (tétralyl-6')-3 phényl-3 propionique (VII) donne, avec un rendement de 93 %, un produit solide $Eb_1 = 208-210^{\circ}$. Par cristallisation dans l'éthanol, on sépare 65 % de cyclohexeno-6,7 phényl-3 indanone-1 (VIII) $F = 108-109^{\circ}$. Du mélange restant on isole par chromatographie sur alumine, 6 % d'une cétone $F = 103^{\circ}$ qui, en mélange avec la première, présente un abaissement du point de fusion jus-

(*) Voir tableau B.

qu'à 77° Les quantités isolées permettent de considérer qu'il se fait approximativement 90 % de cyclohexeno-6,7 phényl-3 indanone-I (VIII) pour 10 % de la cétone F = 103°.

La structure de cette dernière a été déterminée par l'analyse du spectre d'absorption ultra-violet qu'elle présente avec ceux des autres phényl-3 indanone-I disubstituées en —5,6 de structures sûres, qui nous fait lui attribuer la formule IX.

Par action de l'acide polyphosphorique, pendant une heure à 120° sur l'acide (tétralyl-6')-3 phényl-3 propionique (VII), on obtient, avec un rendement de 95 % un produit qui, par cristallisation dans l'éthanol, donne 65 % de cyclohexeno-6,7 phényl-3 indanone-I (VIII).

Quelle que soit la méthode de cyclisation, la fermeture en 5', c'est-à-dire sur une position α , est préférentielle.

b) *Etablissement de la structure de la cyclohexeno-6,7 phényl-3 indanone-I (VIII) (*)*.

Par réduction de Clemmensen, la cyclohexeno-6,7 phényl-3 indanone-I (VIII) conduit au cyclohexeno-6,7 phényl-3 indane.

Ce carbure étant liquide, et par suite plus difficilement identifiable, nous avons préféré le déshydrogérer par le soufre ou le palladium sur charbon en benzo-4,5 phényl-1 indane solide F = 79°, déjà connu [8].

L'identification de ce carbure F = 79° a été effectuée avec un échantillon provenant de la synthèse suivante qui ne laisse aucune ambiguïté sur sa constitution.

La cyclisation de l'acide (tétralyl-5')-3 propionique par l'acide polyphosphorique permet d'atteindre, avec un excellent rendement (93 %), la cyclohexeno-4,5 indanone-I (XIII) (5). Par réaction du bromure de phénylmagnésium sur cette cétone, on obtient la cyclohexeno-6,7 phényl-3 indène-2 (XI) sans qu'il soit possible d'isoler l'alcool intermédiaire (XII).

Cet hydrocarbure éthylénique (XI) présente un double point de fusion 77° et 83°, la seconde fusion ayant lieu après resolidification. Ce phénomène n'est pas dû à une isomérisation thermique provoquant la migration de la double liaison, car le cyclohexeno-6,7 phényl-3 indène-1 (XV), isomère de XI, fond à 63°. Cet hydrocarbure (XV) a été obtenu à partir de la cétone VIII. Par hydrogénation à l'hydrure de lithium et d'aluminium, on obtient l'alcool correspondant (XIV), puis, par déshydratation à l'acide oxalique de ce dernier, le cyclohexeno-6,7 phényl-3 indène-1 (XV).

(*) Voir tableau B.

L'hydrocarbure éthylénique XI, par hydrogénation au palladium sur charbon à la pression atmosphérique, fixe la quantité théorique d'hydrogène en conduisant au cyclohexeno-6,7 phényl-3 indane (X). Par déshydrogénation au soufre ou au palladium sur charbon, de ce carbure saturé, on obtient encore le dérivé naphthalénique F = 79° identique à celui qui provient de la cétone VIII.

— A cette preuve de structure, nous en avons ajouté une seconde, basée sur l'obtention de la cétone VIII par une autre voie.

Nous avons préparé l'acétyl-5 tétraline [16] par action du bromure de méthylmagnésium sur le chlorure de cadmium, puis sur le chlorure de l'acide tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène-carboxylique-5. L'acétyl-5 tétraline, condensée en milieu hydroalcoolique alcalin avec le benzaldéhyde, conduit à la (tétrahydro-1', 2', 3', 4' naphtyl-5')-1 phényl-3 propène-2 one-1 F = 54° (XVI). Cette cétone se cyclise avec un rendement de 80 % sous l'influence de 2,5 moles de chlorure d'aluminium, en cyclohexeno-6,7 phényl-3 indanone-1 (VIII). En présence d'une mole de chlorure d'aluminium, on retrouve la propénone XVI inchangée.

La cétone obtenue par isomérisation de la propénone XVI est indentique à la cétone issue de l'acide propionique VII. L'identité a été établie par leur point de fusion et celui de leurs dinitrophénylhydrazones. De plus, les cétones VIII obtenues par les deux voies, présentent rigoureusement les mêmes spectres ultra-violetes.

En conclusion, la cyclisation de l'acide (tétralyl-6')-3 phényl-3 propionique ou de son chlorure s'effectue sur deux sommets comme cela a été montré pour l'acide (tétralyl-6')-3 propionique, et, comme pour ce dernier, la fermeture en 5' (en position α), est largement prépondérante.

B) Acide (indanyl-5')-3 phényl-3 propionique

a) Cyclisation de l'acide (indanyl-5')-3 phényl-3 propionique (*).

L'acide (indanyl-5')-3 phényl-3 propionique a été préparé suivant des techniques analogues à celles utilisées précédemment pour l'acide tétralylphényl propionique : par synthèse malonique à partir de l'(indanyl-5') phényl carbinol ou par condensation en présence de chlorure d'aluminium de l'acide

(*) Voir tableau C.

cinnamique sur l'indane. On observe avec l'indane, comme dans le cas de la tétraline, que la condensation de l'acide cinnamique s'effectue en 5 sur le noyau de l'indane, sommet le plus réactif dans les réactions de substitution électrophiles.

La cyclisation du chlorure de cet acide par le chlorure stannique à 0°-5°, ou par le chlorure d'aluminium, celle de l'acide par l'acide polyphosphorique conduit à un mélange de cétones de cyclisation qui ont pu être séparées par cristallisations fractionnées en une cétone $F = 119-120^\circ$ représentant de 80 à 90 % du mélange et une cétone en faible quantité $F = 129-130^\circ$.

b) *Etablissement de la structure des cétones de cyclisation (*)*.

L'acide (indanyl-5')-3 phényl-3 propionique (XVII) peut théoriquement se cycliser pour conduire à trois composés. L'obtention de deux cétones au cours de la cyclisation implique la fermeture au moins en deux positions.

— La structure de la cétone $F = 129-130^\circ$ qui se forme en faible quantité, et qui correspond à la cyclopenteno-6,7 phényl-3 indanone-1 (XX) a été déterminée par l'analogie de son spectre d'absorption dans l'ultra-violet avec celui de la cyclohexeno-6,7 phényl-3 indanone-1.

— La structure de la cétone $F = 119-120^\circ$ a été démontrée par son obtention par isomérisation de l'(indanyl-5')-1 phényl-3 propène-2 one-1 (XXI), résultant elle-même de la condensation de l'acétyl-5 indane avec l'aldéhyde benzoïque. L'isomérisation qui n'a pas lieu en milieu sulfocarboné ou nitrobenzénique, nécessite le chauffage avec le mélange chlorure d'aluminium-chlorure de sodium fondu à 120°. Le produit brut qui provient de l'isomérisation de l'(indanyl-5')-1 phényl-3 propène-2 one-1, est distillé, puis chromatographié sur colonne d'alumine. On sépare deux produits cétoniques : l'un fondant à 119-120°, qui s'avère être identique à l'une des cétones obtenues par cyclisation (pas de dépression du point de fusion mélange, même spectre U-V), ce qui, par suite, fixe sa structure. La cétone $F^\circ : 119-120^\circ$ correspond donc à la cyclopenteno-5,6 phényl-3 indanone-1 (XIX).

L'autre cétone isomère résultant de l'isomérisation de la chalcone correspond à la cyclopenteno-4,5 phényl-3 indanone-1 (XVIII), et présente un spectre analogue à celui de la cyclohexeno-4,5 phényl-3 indanone.

(*) Voir tableau C.

Le rapport d'obtention entre les deux cétones de cyclisation (XIX) et (XX) est de 80 à 90 % pour 10 à 20 %. La cyclisation s'effectuant préférentiellement sur une position β , à l'inverse de la tétraline.

Dans le cas de cyclisation d'autres acides aryl phényl-propioniques, il a été montré avec MM. GRANGER et MURATELLE [17] que la cyclisation de l'acide diméthyl-3',4' phényl-3 phényl-3 propionique conduisait à un mélange de cétones isomères, où la diméthyl-5,6 phényl-3 indanone (fermeture en β), représente 80 % du mélange, alors que la diméthyl-6,7 phényl-3 indanone-1 (fermeture en α), ne représente que les 20 % environ.

VON BRAUN, MANZ et REINSCH [8] ont étudié la cyclisation de divers acides (méthylphényl)-3 phényl-3 propioniques. Dans le cas de l'acide (méthyl-3' phényl)-3 phényl-3 propionique, ils obtenaient uniquement comme produit de cyclisation, la méthyl-5 phényl-3 indanone-1. Ce travail a été repris au laboratoire par A. MURATELLE, et l'étude de la cyclisation de l'acide (méthyl-3' phényl)-3 phényl-3 propionique, ainsi que celle de l'acide (méthyl-3' phényl)-3 propionique nous a montré [18] [19] que la cyclisation s'effectuait dans les deux positions possibles sur le noyau méthylé en ortho du méthyle et en para. De plus les deux cétones isomères prennent naissance en quantités égales.

Dans le tableau suivant, on a résumé les résultats expérimentaux relatifs au pourcentage des cétones isomères obtenues par cyclisation des divers acides :

Acides	Cyclisation	
	en α	en β
Acide (indanyl-5')-3 phényl-3 propionique	20 %	80 %
Acide (méthyl-3'phényl)-3 phényl propionique ...	50 %	50 % [18]
	—	#100 % [8]
Acide (tétralyl-6')-3 phényl-3 propionique	90 %	10 %

Comme on peut le constater d'après ce tableau, ainsi que d'après le précédent, relatif aux acides propioniques non substitués, il existe une analogie entre indane et o-xylène (cyclisation préférentielle en β). Ces deux composés s'opposent à la tétraline (cyclisation préférentielle en α). Quant aux dérivés monosubstitués (m-méthyl-phényl), ils se situent entre la tétraline d'une part, et l'indane, d'autre part, puisque la fermeture du cycle se fait aussi bien en α qu'en β .

Tous ces acides aryl-propioniques présentent un noyau benzénique trisubstitué. Deux substitutions sont contiguës (chaîne cyclo-alkylée), la troisième est en une position β (chaîne « propionique »). Cette dernière chaîne saturée peut intervenir dans la réactivité des sommets adjacents, notamment par effet d'induction et d'hyperconjugaison. Puisque dans le cas des hydrocarbures, les sommets β sont les plus réactifs, on pouvait penser que dans le cas de ces dérivés trisubstitués, le dernier sommet β libre présenterait la plus grande réactivité dans les réactions de substitutions électrophiles. C'est bien ce que l'on observe avec les alkyl-5 indanes et les alkyl-4 diméthyl-1,2 benzènes, pour lesquels la réaction d'acylation par FRIEDEL et CRAFTS, conduit aux dérivés β substitués [1] [20] [21]. De même, la cyclisation des acides propioniques se fait préférentiellement en β .

Par contre, dans le cas des alkyl-6 tétralines, alors que les réactions d'acylation par FRIEDEL et CRAFTS sont données comme n'ayant lieu pratiquement que dans la dernière position β libre [22] [23] [24], les réactions de cyclisation se font préférentiellement en α .

ISOMÉRISATION DES INDANYL ET TÉTRALYL PHÉNYL PROPENONES (*)

Les chalcones substituées sur l'un des noyaux benzéniques peuvent conduire par isomérisation, à des indanones substituées. Nous avons vu précédemment que la (tétralyl-5')-1 phényl-3 propène-2 one-1 (XVI) et l'(indanyl-5')-1 phényl-3 propène-2 one-1 (XXI) par isomérisation conduisent à des cycloalkylphénylindanones. L'obtention de ces indanones a permis de déterminer les structures des cétones obtenues par cyclisation des acides propioniques. Nous voudrions revenir sur ces isomérisations, en étudiant aussi celle de la (tétralyl-6')-1 phényl-3 propène-2 one-1 (XXII). Certaines de ces chalcones pouvant s'isomériser en deux positions, l'une α , l'autre β , on pouvait penser retrouver un moyen de comparer la réactivité de ces deux sommets.

On a vu précédemment que l'isomérisation de la (tétralyl-5')-1 phényl-3 propène-2 one-1 (XVI) conduit aisément par action de 2,5 molécules de chlorure d'aluminium en milieu sulfure de carbone à la cyclohexeno-6,7 phényl-3 indanone-1 (VIII). Cette isomérisation facile peut s'expliquer par la grande réactivité du sommet β voisin resté libre dans cette molécule.

Il n'en est plus de même pour l'isomérisation des (indanyl-5')-1 phényl-3 propène-2 one-1 (XXXI) et de la (tétralyl-6')-1 phényl-3 propène-2 one-1 (XXII). Ces deux chalcones ont été obtenues par condensation des acétyl-5 indane et acétyl-6 tétraline avec l'aldéhyde benzoïque. Les méthyl-cétones ont été préparées à partir des acides indane carboxy-

(*) Voir tableaux C et D.

lique-5 et tétraline carboxylique-6 par action du méthyllithium ou par action du malonate d'éthyle sodé sur le chlorure d'acide. Si l'on emploie pour isomériser ces cétones les mêmes conditions opératoires que celle employée pour la (tétralyl-5')-1 phényl-3 propène-2 one-1 (XVI), c'est-à-dire le chlorure d'aluminium en milieu sulfure de carbone on retrouve ces chalcones inchangées.

Il en est de même si l'on remplace le sulfure de carbone par des solvants à point d'ébullition plus élevé (nitrobenzène), si l'on augmente les quantités de catalyseur (Cl_3Al) ou si l'on emploie un autre agent catalyseur (Cl_4Sn).

L'isomérisation avec fermeture du cycle n'a été observée que lorsqu'on a employé des techniques faisant intervenir des conditions plus énergiques : acide polyphosphorique à 120° — mélange $\text{ClNa-Cl}_3\text{Al}$ fondu à 130° . Dans ces cas, les comparaisons n'ont qu'une signification toute relative, vu l'influence des conditions employées : hétérogénéité du milieu, faible rendement, réactions secondaires. Il y a lieu toutefois de remarquer qu'avec la chalcone dérivée de l'indane, on a isolé les deux indanones pouvant se former par cyclisation, alors qu'avec celle de la tétraline, on n'a pu obtenir que celle correspondant à une isomérisation en α .

L'(indanyl-5')-1 phényl-3 propène-2 one-1 (XXI) conduit, par isomérisation au $\text{ClNa-Cl}_3\text{Al}$ fondu, à un mélange d'indanones. De ce mélange, on a pu isoler par chromatographie sur alumine d'une part la cyclopenteno-5,6 phényl-3 indanone-1 (XIX) $F = 120^\circ$, identique à celle obtenue par cyclisation de l'acide (indanyl-5')-3 phényl-3 propionique (XVII) ce qui fixe sa constitution, et d'autre part la cyclopenteno-4,5 phényl-3 indanone-1 (XVIII) $F = 84^\circ$ dont la structure a été déterminée par le spectre U-V. Son spectre d'absorption UV étant analogue à ceux de la cyclohexeno-4,5 phényl-3 indanone-1 (XXIII) et de la diméthyl-4,5 phényl-3 indanone-1.

La (tétralyl-6')-1 phényl-3 propène-2 one-1 (XXII), par isomérisation au $\text{ClNa-Cl}_3\text{Al}$ fondu, conduit à une huile $E_{b_0} = 195-200^\circ$, dont on a pu isoler par chromatographie sur colonne d'alumine une seule cétone, $F = 102^\circ$, la cyclohexeno-4,5 phényl-3 indanone-1 (XXIII).

La structure de cette cétone a été démontrée par son obtention par une autre voie.

Le chlorure d'acide de l'acide tétraline-carboxylique-5 condensé par FRIEDEL et CRAFTS avec le benzène conduit à la tétralyl-5 phényl cétone. Cette dernière par réduction à la poudre de zinc, permet d'obtenir le tétralyl-5 phényl carbinol. Par action de l'acide bromhydrique sur cet alcool suivi d'une

synthèse malonique, ou par condensation directe de l'alcool avec l'acide malonique, on peut isoler l'acide (tétralyl-5')-3 phényl-3 propionique $F = 143^{\circ}$ (XXIV). Ce dernier, par cyclisation à l'acide polyphosphorique, conduit à la cyclohexeno-4,5 phényl-3 indanone-1 $F = 102^{\circ}$ (XXIII) identique à celle obtenue par isomérisation de la (tétralyl-5')-1 phényl-3 propène-2 one-1 (XXII).

Malgré les réserves relatives à la technique utilisée dans ces cyclisations, l'obtention des deux cétones possibles dans le cas de la chalcone dérivant de l'indane, et l'obtention unique de l'indanone résultant de l'isomérisation en α , dans le cas de la tétraline peut s'expliquer. Une élévation de température favorise, en général, la formation de dérivé α . Or, le rapport de réactivité des sommets α aux sommets β pour l'indane et la tétraline est différent. Si, par exemple, le rapport α/β était de l'ordre de 1/2 dans le cas de l'indane, et sensiblement voisin de 1 pour la tétraline, une augmentation de la réactivité du sommet α , par chauffage, peut donner aux sommets α et β une réactivité semblable dans le cas de l'indane, et dans le cas de la tétraline, rendre le sommet α nettement plus réactif.

Nous avons tenté dans le chapitre suivant, l'appréciation de ce rapport de réactivité par l'étude de la chlorométhylation.

DEUXIÈME PARTIE

CHLOROMÉTHYLATION

Dans le cas de l'indane ou de la tétraline, les réactions de substitutions peuvent avoir lieu en deux positions que l'on peut rapprocher des substitutions ortho et para des monoalkylbenzènes. Comme dans le cas des dérivés benzéniques, si l'attaque en para est favorisée dans certaines réactions, la répartition des isomères est fonction de nombreux facteurs ; outre la réactivité des sommets et l'encombrement stérique, l'influence du caractère électrophile du réactif attaquant intervient. C'est ainsi que parmi les diverses réactions de substitutions électrophiles : halogénéation, chlorométhylation, nitration, sulfonation, alcoylation, acylation, nous avons choisi la chlorométhylation, car dans cette réaction, le carbonium attaquant a une « réactivité » plus faible, et par suite, une sélectivité plus grande [25] que la plupart des autres carboniums.

La chlorométhylation résulte de l'attaque du noyau aromatique par l'hydroxyméthylcarbonium, provenant lui-même de la fixation d'un proton sur le formaldéhyde, suivie de la réaction de déplacement de l'hydroxyle par l'anion chlore.

Cette réaction de chlorométhylation a été effectuée par de nombreux auteurs sur la plupart des hydrocarbures aromatiques. Les produits obtenus varient qualitativement et quantitativement d'une façon peu négligeable suivant les modes opératoires employés.

Nous avons donc étudié comparativement indane et tétraline, en utilisant toujours la même technique, et en prenant soin de ne faire varier aucun autre facteur dans ces réactions.

Tétraline. — Depuis la publication de BARBOT [26] qui, employant la méthode de Blanc ou de Sommelet, obtint un mélange de dérivé chlorométhyl-5 et 6 tétraline, de nombreux auteurs ont effectué cette réaction sur la tétraline.

La plupart l'ont utilisée dans le but d'obtenir la 6-chlorométhyltétraline comme produit de départ de diverses synthèses, et n'évaluent pas les quantités relatives des isomères. Le dérivé obtenu étant jugé suffisamment pur, c'est le cas de DARZENS et LÉVY [27]; ou purifiable sous forme de composé cristallisé dans la suite de synthèse, c'est le cas de MOUSSERON et NGUYEN PHUOC DU [28], TANAKA et MIYAJI [29], KIPRIANOV et USHERIKO [30], MITSUI et TAMURA [31], YAMASHITA et ISHII [32], NOVELLI et LONG [33], NAGANO [35].

Par contre, certains auteurs ont étudié les proportions des divers produits chlorométhylés formés. En opérant avec le chloro-méthyléther, VAVON, BOLLE et CALIN [34] obtiennent le mélange d'isomères 5 et 6; ils donnent 8 à 9 % de 5 chlorométhyl et 91 à 92 % de 6 chlorométhyle. En employant le formol aqueux à 40 % l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique ARNOLD et BARNES [5] obtiennent 71,5 % d'un mélange d'isomères qu'ils transforment en mélange d'acides maloniques correspondant. Par cristallisation fractionnée, ils isolent l'acide 5 tétralyl propionique. Le poids de cet acide isolé représente de 25 à 32 % du poids total d'acide de départ. YOKORSUKA [36] après chlorométhylation par le formol et l'acide chlorhydrique, sépare par distillation, sous 4 mm, 20 % d'isomère 5 chlorométhyl, et 40 % d'isomère 6. NAGANO [37] isole du mélange des nitriles, correspondants au mélange des dérivés chlorométhylés, le nitrile tétralyl-5 acétique. BALTAZZI [38] a étudié la chlorométhylation de la tétraline dans diverses conditions. Dans tous les cas, il a constaté que les rendements en chlorométhyl-tétraline, atteignent au plus 45 % en dérivé 6. Quand le rendement de l'opération s'élève, ce serait toujours dans le cas de la formation de l'isomère 5 que l'augmentation aurait lieu.

Dans la chlorométhylation de la tétraline, des dérivés dichloro-méthylés se forment [39]. En 6-7 d'après les brevets pris en 1920 et 1930 [40] [41], en 5-8 d'après BADGER, COOK et GROSBIC [42], qui portent au reflux la tétraline avec l'acide chlorhydrique et le formol, et d'après KIPRIANOV et USHERILKO [30] qui opèrent en milieu acide acétique, acide phosphorique,

trioxyméthylène et acide chlorhydrique, 4 heures à 85-90° ; d'après ces deux auteurs, les rendements en dichlorométhyl-5,8 tétraline, sont de l'ordre de 10 % environ.

Indane. — La chlorométhylation de l'indane a été donnée par ARNOLD [43], comme conduisant uniquement au dérivé 5 chlorométhylé. Depuis, elle a été utilisée comme moyen d'obtention de composé intermédiaire de synthèse [44] [45] [46]. Dans une étude spectroscopique sur des méthylazulènes provenant de préparations différentes dont l'une emploie comme produit intermédiaire le chlorométhylindane la présence du 4-chlorométhylindane a été décelée par PLATTNER, HEILBRONNER et FURST [47]. Plus récemment, S. DEV [48], étudiant la chlorométhylation de l'indane en employant des conditions un peu différentes de celles d'ARNOLD, obtient un mélange de 4 et 5 chlorométhylindane qu'il transforme en mélange de dérivés méthylés correspondants. La comparaison du spectre U-V et de l'indice de réfraction de ce mélange avec les spectres, et indices de réfraction des méthyl-4 et méthyl-5 indane, lui permet d'établir la composition du mélange, à savoir 75 % de dérivé 5-chlorométhylé, et 25 % de dérivé 4 chlorométhylé. Comparant ses résultats à ceux obtenus par ASPINALL et BAKER [49] pour le benzosubérane et de VAVON, BOLLE et CALIN [34], pour la tétraline, DEV pense que le rendement en dérivé α monochlorométhylé est lié à l'encombrement stérique.

A) Chlorométhylation de la tétraline et de l'indane (*).

Parmi les diverses techniques de chlorométhylation, nous avons choisi celle employant le formol aqueux, l'acide chlorhydrique dissous concentré, et comme catalyseur l'acide sulfurique concentré. L'identité des modes opératoires étant plus facile à réaliser qu'avec l'acide chlorhydrique gazeux. Comme l'élévation de température favorise en général la formation du dérivé α , nous avons employé un temps de chauffe de 24 heures à 60°. Technique très proche de celle d'ARNOLD et BARNES [35].

La distillation du produit brut obtenu dans la réaction, permet de séparer trois fractions : l'hydrocarbure de départ, le mélange de dérivés monochlorométhylés et le mélange de dérivés dichlorométhylés du résidu. Par distillation fractionnée du produit brut, et dosage de la teneur en chlore de ces diverses fractions, on a obtenu les pourcentages suivants :

(*) Voir tableaux E et F.

Pour 100 g d'hydrocarbure au départ	Tétraline	Indane
% d'hydrocarbure récupéré	9-10 %	8-10 %
% d'hydrocarbure transformé en monochlorométhyle	70-72 %	68-70 %
% d'hydrocarbure transformé en dérivé dichlorométhylé	8-10 %	9-12 %

a) Isolement du carbure de départ :

On a observé dans les diverses chlorométhylations, bien que le formol et l'acide chlorhydrique soient en excès, que l'on récupère un certain pourcentage d'hydrocarbure n'ayant pas réagi. Ces pourcentages d'hydrocarbures sont assez proches d'un composé à l'autre.

b) Dérivés monochlorométhylés :

C'est cette fraction qui nous intéresse, puisque c'est à partir d'elle que l'on séparera les isomères formés.

Afin de suivre le comportement de chacun des dérivés monochlorométhylés de la tétraline dans la réaction de chlorométhylation, nous avons préparé les chlorométhyl-5 et chlorométhyl-6 tétraline à partir des acides tétraline-carboxylique-5 et tétraline-carboxylique-6 en passant par les alcools. Chacun de ces deux dérivés chlorométhylés a été soumis à une chlorométhylation pendant 12 heures à 60° dans des conditions analogues à celles que l'on a employées précédemment.

Dans le cas de la chlorométhyl-5 tétraline, on récupère 72 % de chlorométhyl-5 tétraline mis en réaction, et environ 10 % d'un composé qui a été identifié comme étant la dichloro-5,8 tétraline. Donc une partie du dérivé α chlorométhylé disparaît pour former un dérivé dichlorométhylé.

Dans le cas de la chlorométhyl-6 tétraline, on récupère encore 75 % du composé n'ayant pas réagi, quant au reste, il s'est polymérisé à la distillation sans que l'on puisse isoler de dérivé. L'introduction d'un groupement chlorométhyle dans un noyau benzénique, désactive ce noyau, surtout en meta et en ortho [50]. Dans le cas du dérivé 5 chlorométhylé, les effets électroniques dus aux substitutions alkylées, activant les positions β sont insuffisants pour neutraliser l'effet désactivant en 6- et 7- du chlorométhyle. Quant à la disparition d'une partie des dérivés monochlorométhylés, elle n'influence qu'assez faiblement le bilan, la récupération du composé de départ étant du

même ordre avec les chlorométhyl-5 ou chlorométhyl-6 tétraline.

De plus, d'après les expériences faites sur les dérivés chlorométhylés 5 et 6 de la tétraline, on n'a pas constaté de transformation de l'isomère 5 en 6, ou vice-versa.

c) Etude des fractions correspondantes aux dérivés dichlorométhylés :

La 3^e fraction, qui représente, dans le cas de la tétraline comme dans celui de l'indane, environ 10 % de produit, correspond à un mélange de dérivés dichlorométhylés. Dans le cas de la tétraline on a pu caractériser la dichlorométhyl-5,8 tétraline $F = 117^{\circ}$ [42]. Dans le cas de l'indane, un corps qui, après recristallisation, présente un point de fusion de 72° a été isolé. L'analyse montre qu'il s'agit d'un dichlorométhylindane dont la structure n'est pas encore déterminée avec certitude.

Ainsi, avec les deux carbures tétraline et indane dans la chlorométhylation, suivant le même mode opératoire, il se forme une quantité de dérivé dichlorométhylé de l'ordre de 5 à 10 %. La majeure partie est du dérivé, α , α' formé aux dépens de dérivé mono-chlorométhylé α . Cela est certain dans le cas de la tétraline, et probable dans le cas de l'indane.

Enfin, dans le cas de la tétraline, il a été possible, en fractionnant le résidu ($Eb/3 = 200-205^{\circ}$), d'isoler 2 à 3 % d'un produit qui, par recristallisation dans l'alcool, conduit à un composé $F : 42^{\circ}$, qui est le ditétralyl-6,6' méthane (XXV) dont la structure a été démontrée en l'obtenant par une autre voie.

Par une réaction de FRIEDEL et CRAFTS à partir du chlorure de l'acide tétraline-6 carboxylique et de tétraline, on obtient la ditétralylcétone. Cette cétone, par hydrogénation au nickel Raney conduit suivant les conditions opératoires, au ditétralyl-6-6' méthane, Fusion : 42° (pression initiale = 80 kg, température 80°), ou a un mélange de ce carbure avec le ditétralyl-6,6 carbinol $F : 92^{\circ}$ pour une pression initiale de 40 kg, à une température de 30° . Le ditétralyl-carbinol étant identifié par son obtention à partir de la ditétralyl-cétone par hydrogénation à l'hydrure de lithium-aluminium. Par déshydrogénation au soufre, le ditétralyl méthane conduit au dinaphtyl-2,2' méthane (XXVI).

La formation de ditétralyl-6,6' méthane effectuée aux dépens de chlorométhyl-6 tétraline, par condensation avec la tétraline, diminue de quelques % le rendement en chlorométhyl-6 tétraline. Un produit analogue dans le cas de l'indane, n'a pu être mis en évidence.

Si l'on compare les bilans opératoires, on constate qu'environ 90 % de tétraline ou d'indane utilisés dans la réaction, ont été homologués. Comme nous avons vu que les deux isomères mono-chlorométhylés dans le cas de la tétraline disparaissent dans des proportions voisines faibles, on peut admettre que les rapports des deux isomères trouvés dans la fraction des dérivés monochlorométhylés, correspondent aux rapports des monochlorométhyls formés dans cette réaction.

B) Isolement des isomères sous forme d'acide (*)

La fraction contenant les dérivés monochlorométhylés est transformée par une réaction de Sommelet en un mélange d'aldéhydes correspondants. Ce mélange d'aldéhydes est obtenu avec des rendements de 83 ou 86 % avec la tétraline ou l'indane. Dans le cas de la tétraline, les rendements de la réaction sont identiques avec chacun des isomères, pris séparément.

Le mélange d'aldéhydes est transformé en un mélange d'acides par oxydation à l'oxyde d'argent, cette réaction s'effectue avec des rendements de 90 % aussi bien avec les dérivés de l'indane que de la tétraline. Comme dans la réaction précédente, les rendements avec chacun des isomères de la tétraline sont pratiquement identiques.

L'identification de ces acides carboxyliques a nécessité leur synthèse par une voie univoque.

Les acides tétraline-6 carboxylique et indane-5 carboxylique ont été préparés à partir des acétyl-6 tétraline et acétyl-5 indane par oxydation avec l'hypochlorite ou l'hypobromite de Na.

L'acide tétraline-5 carboxylique a été synthétisé à partir de l' α -bromonaphtalène en passant par l' α cyanonaphtalène puis par l'acide α naphtoïque. L' α naphtoate d'éthyle, par hydrogénation au nickel Raney, suivi de saponification et d'acidification fractionnée suivant la technique donnée par NEWMANN et BYE [16], conduit à l'acide tétraline-5 carboxylique.

L'acide indane-4 carboxylique a été obtenu à partir de l'o-chlorobenzaldéhyde en passant par les acides o-chlorocinnamique et o-chlorophénylpropionique, la chloro-4 indanone, le chloro-4 indane, le cyano-4 indane, en suivant la technique de FIESER et HERSHBERG [51].

A partir de ces acides les courbes des points de fusion des mélanges en proportions variables des acides isomères ont été déterminées.

(*) Voir tableaux E et F.

La détermination des pK apparents des acides tétraline, indane et o-xylène carboxyliques a été effectuée comparative-ment à celui de l'acide benzoïque, en milieu hydroalcoolique (eau-éthanol 1/1 en vol.) à 25° et donnée dans le tableau suivant :

Acides	pK trouvé	Littérature
benzoïque	5,49	pK _a = 5,49 (éthanol 50/50) [52] pK _a = 5,73 (éthanol 50/50) [53] pK _{th} = 4,20 - eau - 25° [54]
diméthyl-2,3 benzoïque ...	5,46	pK _{th} = 3,73 - eau - 25° [55]
diméthyl-3,4 benzoïque ...	5,89	pK _{th} = 4,40 - eau - 25° [55]
tétraline-carboxylique-5 ...	5,53	
tétraline-carboxylique-6 ...	5,88	
indane-carboxylique-4	6,07	
indane-carboxylique-5	5,96	

Si l'on compare les valeurs des pK_a entre les deux acides isomères d'un même hydrocarbure, on peut constater que les différences sont très faibles dans le cas des acides de l'indane, par contre, elles sont nettes dans le cas de la tétraline et de l'o-xylène. Ces différences sont évidemment en rapport avec l'encombrement stérique du méthyle ou du méthylène vicinal qui provoque une torsion du carboxyle hors du plan du noyau. Par suite, il en résulte une diminution de la contribution de la résonance avec une augmentation de la force de l'acide.

Cette différence de pK liée à un encombrement stérique nous a entraîné à déterminer les solubilités de sel de baryum des acides tétraline et o-xylène carboxyliques. En effet, d'après une étude de la solubilité de sels de cuivre d'acides benzoïques substitués, CRAWFORD et STEWART [56] ont suggéré suivant BADDELEY [57] que l'inhibition stérique de résonance du carboxyle en diminuant le caractère ionique de la molécule, diminue aussi les forces de liaisons intermoléculaires dans le réseau cristallin. Par suite l'attaque par le solvant des molécules de solvation étant plus facile, la solubilité est plus grande.

En effet, nous avons trouvé de grandes différences de solubilité des sels de baryum des acides isomères. Les valeurs de ces solubilités en grammes pour 100 grammes de solution saturée aqueuse à 25°, sont les suivantes :

Tétraline-5 carboxylate de baryum	8,1 g %
Tétraline-6 carboxylate de baryum	0,4 g %
Diméthyl-2,3 benzoate de baryum	25,4 g %
Diméthyl-3,4 benzoate de baryum	1,1 g %

Dès lors, on pouvait envisager une séparation des acides isomères dans le cas des acides à fonction nucléaire dérivant de la tétraline et de l'o-xylène. C'est ce que l'expérience a vérifié. Les séparations par les sels de baryum sont aisées, et outre qu'elles permettent de déterminer avec exactitude les pourcentages de chacun des acides dans le mélange, elles permettent l'obtention des acides tétraline-4 carboxylique et diméthyl-2,3 benzoïque par une méthode pratique, la plus aisée à l'heure actuelle, pour ces acides. Dans le cas des acides dérivés de l'indane, la séparation peut être encore effectuée, mais elle est beaucoup plus malaisée. L'encombrement stérique jouant moins, la force des acides isomères est proche. Néanmoins, on a pu, toujours grâce aux différences de solubilités des sels de baryum, isoler par cristallisation fractionnée l'acide indane-4 carboxylique, et obtenir facilement un mélange des deux isomères plus riche en acide indane-4 carboxylique, dont la teneur a pu être déterminée d'après la courbe des points de fusion.

Les résultats avec l'indane et la tétraline, comparés à ceux du toluène et de l'o-xylène dans les mêmes conditions, publiés par ailleurs [17] sont résumés dans le tableau ci-dessous :

	Tétraline	Indane	o-xylène	toluène
	—	—	[17]	[17]
% d'acide séparé en dérivé α ...	25	20	18	27 (*)
% d'acide séparé en dérivé β ...	75	80	82	73 (*)
Rapport α/β	0,33	0,25	0,21	0,36

Les diverses réactions de substitution électrophiles qui ont lieu sur les sommets aromatiques de l'indane, de la tétraline de l'o-xylène et du toluène, comme l'halogénéation, la chlorométhylation, la nitration, la sulfonation, l'acétylation, n'ont pas, exceptée la chlorométhylation, qui fait l'objet de ce travail, été étudiées comparativement.

(*) Il est à remarquer que les trois premiers hydrocarbures possèdent deux positions α et deux positions β , tandis que dans le toluène, il existe deux positions ortho pour une para. Les valeurs données pour le toluène ont donc été ramenées à une position ortho pour une para, afin de les comparer aux autres composés.

Néanmoins, si nous prenons les données trouvées dans la littérature par les différents auteurs, sous la réserve que ces résultats ne sont peut-être pas tout à fait comparables entre eux, il n'en demeure pas moins que certaines analogies ou différences apparaissent.

Ces hydrocarbures présentent dans les diverses réactions, des réactivités comparables ou nettement différentes pour les sommets homologues.

Exceptées la sulfonation (qui a surtout lieu en β , par exemple à 100 % dans le cas de l'*o*-xylène), et l'halogénéation, dont on n'a pas de données précises, dans deux réactions : l'acétylation et la chlorométhylation, on trouve toujours le même sommet β qui est le plus réactif dans tous les hydrocarbures.

La réactivité supérieure des carbones β est un fait commun aux dérivés *o*-dialkylés et à tous les benzocyclanes ; il peut s'expliquer logiquement par l'addition des effets d'induction et de mésomérie dus aux deux alkyles ou à la chaîne orientant en ortho et surtout en para.

Dans le cas de la nitration, les résultats des divers auteurs sont assez remarquables, en ce sens que de toutes ces réactions, c'est celle qui donne pour chacun de ces hydrocarbures des rapports oscillant entre 40 et 60 % pour l'une ou l'autre des positions α et β . Mais tantôt, c'est le sommet α qui donne le plus fort pourcentage de rendement (*o*-xylène, tétraline), tantôt c'est le sommet β (toluène, indane).

A l'inverse des réactions d'acétylation et de chlorométhylation, la réaction de nitration donne des pourcentages de dérivé α -nitré plus élevés dans le cas de l'*o*-xylène et dans le cas de la tétraline. Or, ces deux composés sont des divers hydrocarbures examinés : toluène, *o*-xylène, indane et tétraline, les composés qui ont des positions α les plus encombrées stériquement, comme nous le verrons d'ailleurs ultérieurement par l'étude des U-V.

L'« activité » de l'ion nitronium étant élevé, il est moins sélectif que d'autres ions carboniums, et attaque les sommets α et β dans une proportion très proche. INGOLD fait remarquer [58] que dans la nitration du toluène et du butyl-benzène, la vitesse de substitution n'est réduite que d'un facteur relativement faible. Ce faible effet de l'encombrement stérique proviendrait de ce que l'attaque de l'ion nitronium est latérale au plan de la molécule, c'est-à-dire que dans l'état de transition, la liaison passe au point d'attaque de trigonal à tétraédrique.

Finalement, d'après les données de la littérature, et quel qu'en soit le mécanisme, on trouve dans cette réaction que le sommet α de la molécule de tétraline est non seulement plus réactif que le sommet α de l'indane, mais, fait remarquable, qu'il est quelquefois plus réactif (nitration) que le sommet β de la tétraline elle-même.

Comme on peut le voir d'après le tableau précédent, les rapports d'obtention des isomères α et β dans la chlorométhylation sont différents entre indane et tétraline. On peut constater que la tétraline se rapproche du toluène et présente avec ce carbure le plus fort pourcentage de substitution en α , alors que l'indane se rapproche, lui, de l'o-xylène. On retrouve dans la chlorométhylation, le même rapprochement indane-o-xylène et aussi, bien qu'un peu moins net, tétraline-toluène, que dans la réaction de cyclisation intramoléculaire.

On peut penser que cette réaction est fonction de la réactivité des sommets, mais aussi de l'encombrement stérique (dans le cas du benzosubérane, on ne trouverait que 5 % de dérivé α).

Nos résultats sont en contradiction avec les conclusions de DEV [48] relatives à cette réaction de chlorométhylation et à l'encombrement stérique. Cet auteur compare les résultats qu'il a trouvés, dans le rapport des isomères de chlorométhylation de l'indane, avec les résultats donnés par VAVON et BOLLE [34] pour la tétraline, et ASPINALL et BAKER [49] pour le benzosubérane, qui sont respectivement de 25, 10 et 0 % pour le dérivé α . Il conclut que cette réaction de chlorométhylation permet de mettre en évidence l'empêchement stérique qui est maximum pour le benzosubérane et minima pour l'indane. Cette interprétation, erronée d'après nous, vient du rapport adopté pour la tétraline. En fait, suivant les auteurs, la formation de dérivé α varie de 10 % donné par VAVON et BOLLE à plus de 30 % donné par ARNOLD et BARNES [5]. Aussi, il est indispensable, comme d'ailleurs le reconnaît DEV, lui-même, d'employer une même technique pour effectuer les comparaisons entre les divers hydrocarbures, c'est ce que nous avons fait.

L'encombrement stérique de la chaîne polyméthylénique, qui est plus grand, dans le cas de la tétraline que dans le cas de l'indane, a fait l'objet d'une série de travaux d'ARNOLD et de ses collaborateurs [2] [59] [60] [6] [61] [62] [63]. Nous le retrouvons quant à nous, dans la mesure des pK apparents. Alors que les pKa des acides indane-carboxyliques 4 et 5 sont très proches, par contre ceux des acides tétraline-carboxyliques-5 et 6 sont nettement différents, comme le sont aussi ceux des acides diméthyl-carboxylique-2,3 et 3,4. Les acides β carboxylique, indanique, tétralinique, ou o-xylique, ont des pK très

proches. Il faut donc admettre que l'encombrement stérique de la chaîne ou du méthyle voisin du carboxyle oblige celui-ci à sortir du plan du noyau benzénique, et par suite, l'effet inductif du noyau benzénique apparaît plus nettement.

Si le sommet α , dans le cas de la tétraline, est plus encombré que dans le cas de l'indane, et que la réaction de chlorométhylation a lieu avec un rendement plus élevé sur ce sommet, on peut donc admettre que, dans cette réaction, le sommet α présente une réactivité plus grande que le sommet homologue de l'indane. L'effet électronique sur le sommet α est donc plus important avec la tétraline.

Si l'on classe les divers hydrocarbures d'après les résultats que nous avons obtenus dans la réaction de chlorométhylation, en fonction des rapports de pourcentage d'isomère α et d'isomère β obtenu pour chaque hydrocarbure, on obtient l'ordre suivant :

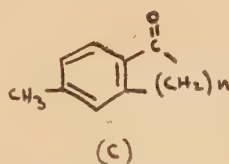
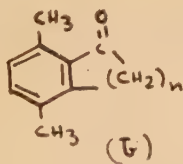
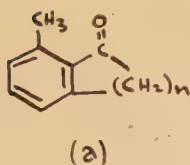
Toluène α/β	=	0,37
Tétraline α/β	=	0,31
Indane α/β	=	0,23
O-xylène α/β	=	0,22

Le cas de l'o-xylène qui a dans la réaction de chlorométhylation le plus faible rapport α/β , peut s'expliquer par le « Buttressing Effect » ou effet d'arc boutant. Les deux groupes méthyles par répulsions mutuelles créent une gêne stérique sur les sommets voisins, comme l'ont observée DIPPY, HUGHES et LAXTON [55] dans l'étude des pK des acides diméthyl benzoïques.

TROISIÈME PARTIE

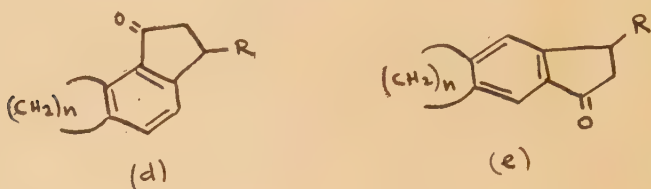
SPECTRES ULTRA-VIOLETS ET ENCOMBREMENT STÉRIQUE

Des travaux sur l'effet ortho ont montré que dans le cas de benzocyclanones ortho-méthylées du type (a) ou (b), le groupe méthylé est sans grand effet sur le groupement carbonyle aussi longtemps que ce groupement est fixé par les structures rigides des noyaux, c'est-à-dire pour $n = 2$ ou 3 dans (a) et (b) (cas de l'indane et de la tétraline) il n'en est plus de même dans le cas où $n = 4$ [64] [65].



Nous avons remarqué, pour notre part, que dans le cas de séparation par chromatographie sur colonne d'alumine, de cétones isomères de type (a) et (c) où $n = 2$ [19] ou du type (d) et (e) où $n = 3$ ou 4, la cétone orthosubstituée se séparait relativement aisément de l'isomère où la fonction cétone n'est pas ortho substituée. GASTAMBIDE [66] a d'ailleurs déjà signalé ce parallélisme entre chromatographie et empêchement stérique dans

le cas de cétone fortement encombrées. Bien que l'on ignore la nature exacte du processus d'adsorption sur l'alumine = force ionique, forces polaires, force de Van der Valls, l'expérience montre que les cétones ortho-encombrées sont moins bien fixées sur l'alumine que les cétones sans substitution en ortho.



Cela nous a amenés à déterminer les spectres d'absorption ultra-violettes des cétones homologues de l'indane, de la tétraline et de l'o-xylène afin d'étudier l'influence de la chaîne saturée sur le cycle pentagonal cétonique, et de voir si l'on retrouverait toujours le même ordre d'encombrement stérique. On sait, en effet, que si l'empêchement stérique a une influence prépondérante sur la conjugaison, il y a alors pratiquement toujours, un effet hypsochrome accompagné d'un effet hypochrome plus ou moins important dans le spectre U-V.

Nous avons déterminé les spectres de composés indanique, tétralinique ou o-xylénique à carbonyle conjugué avec le noyau benzénique. C'est-à-dire d'acides, de méthyl cétones ou de cétones cycliques contenant tous une conjugaison π, π . La bande correspondante à cette conjugaison π, π dans le spectre U-V est la bande K correspondant à une transition $N \rightarrow V$.

Les composés étudiés, contenant tous un carbonyle nucléaire du type $Ar-C(=O)-R$ peuvent être séparés en 3 séries :



- 1^o) Acides indane, tétraline et o-xylène carboxyliques α et β .
- 2^o) Méthylcétones indaniques, tétraliniques ou o-xyliques.
- 3^o) Cétones pentagonales de cyclisation à noyau aromatique, indane : tétraline ou o-xylène.

1^o) *Acides nucléaires :*

Avec les acides indane, tétraline et o-xylène carboxyliques ainsi que leurs amides on a obtenu les résultats ci-dessous :

	λ m μ	log ϵ	λ m μ	log ϵ
Acide indane-carboxylique-4	234	3,97	288	3,40
	234	3,93	287	3,34 [63]
Indane-carboxamide-4 ...	231	3,83	282	3,26
Acide indane carboxylique-5	242	4,09	278,5	3,25
Indane carboxamide-5 ...	241	4,02	277	3,21
Acide tétraline carboxylique-5	235	3,85	285	3,20
	235	3,77	285	3,11 [63]
Tétraline carboxamide-5	235 (*)	3,50	275	2,99
Acide tétraline-carboxylique-6	242	4,11	278,5	3,10
Tétraline-carboxamide-6	241	4,04	277,5	3,02
Acide diméthyl-2,3 benzoïque (**)	232	3,78	282	3,07
Acide diméthyl-3,4 benzoïque	240	4,12	277	3,05

Les rapports des maximums d'absorption pour la bande K sont les suivants :

	ϵ	α/β
Acide tétraline-6 carboxylique	13.000	—
» » -5 »	7.100	0,54
Acide indane-5 carboxylique	12.500	—
» » -4 »	9.700	0,77
Acide diméthyl-3,4 benzoïque	13.300	—
» » -2,3 »	6.200	0,46

Dans la série des dérivés β dans le cas des acides, on peut constater d'après le tableau l'analogie des absorptions pour la bande de conjugaison K. Dans le cas des bandes B, on observe une légère différence, l'absorption étant plus grande pour l'indane et la tétraline que pour l'o-xylène ; c'est d'ailleurs ce même ordre que l'on retrouve pour ces bandes dans les cas des spectres d'absorption des hydrocarbures [67].

(*) Point d'inflexion.

(**) DIPPY, HUGHES et LAXTON [56] ont étudié les spectres U-V des acides diméthyl benzoïques sans donner de valeur.

L'absorption des amides se rapproche de celle des acides surtout pour les bandes K. Dans le cas du maximum d'absorption de la bande K, si l'on compare les valeurs trouvées pour la longueur d'onde des acides diméthyl benzoïques à celles calculées, en supposant les effets additifs des méthyles, d'après les valeurs données par FORBES et SHERETTE [68] pour les acides méthyl benzoïques, on obtient :

Acide diméthyl-2,3 benzoïque	$2.270 + 10 + 50 = 2330$	2320
Acide diméthyl-3,4 benzoïque	$2.270 + 50 + 90 = 2410$	2400

On voit ainsi que les valeurs trouvées et calculées sont proches. Le déplacement bathochrome du maximum de la bande de conjugaison est sensiblement le même que celui qui résulterait de l'addition des effets de chacun des substituants méthyles.

Dans la série α , à l'effet électronique de la chaîne vient se surajouter un effet stérique. L'effet hypochrome que l'on constate par rapport à la série β pour la bande K traduit donc un encombrement stérique plus grand, inhibant la résonance du carbonyle avec le noyau benzénique. Les maximums d'absorption subissent les variations les plus importantes avec le noyau de l'o-xylène, les plus faibles avec celui de l'indane. On retrouve l'encombrement stérique plus grand de la chaîne saturée sur le sommet α de la tétraline que sur le sommet α de l'indane [2] [59] [60] [6] [61] [62] [63].

Quant à l'encombrement maximum provoqué par les méthyles de l'o-xylène sur la position α , il est en accord avec l'effet d'arc boutant (« Buttressing Effect ») que l'on retrouve pour ce sommet dans les réactions chimiques.

Pour les bandes B, on retrouve toujours le même classement que pour les hydrocarbures correspondants.

2°) Méthyl cétones :

Dans le cas des méthyl cétones, les résultats obtenus, comparés pour certains composés, avec ceux trouvés dans la littérature, sont donnés dans le tableau ci-après :

	λ μ	$\log \varepsilon$	λ μ	$\log \varepsilon$
Acétyl-5 indane	257	4,09	284-285(*)	3,41
	258	4,12 [69]		
Acétyl-6 tétraline	258	4,15	288(*)	3,33
	258,5	4,12 [69]		
Diméthyl-3,4 acétophénone	256	4,15	285(*)	3,28
	249,3	4,18 [65]		
Acétyl-5 tétraline	248	3,85	293	3,11
Diméthyl-2,3 acétophénones	243	3,81	286	3,05

Dans le cas des méthyl-cétones β , nous retrouvons pour la bande de conjugaison du carbonyle avec le noyau aromatique des résultats analogues à ceux trouvés dans le cas des acides nucléaires correspondants.

Avec les dérivés α , on retrouve avec les acétyls un net effet hypsochrome et hypochrome sur la bande K. Cette inhibition de résonance peut s'expliquer par une gêne stérique, comme dans le cas des acides qui est plus forte avec le dérivé de 1'-oxylène qu'avec celui de la tétraline. Il est à remarquer que la différence d'encombrement stérique sur les sommets α dans le cas de la tétraline et d'o-xylène apparaît peu sur les modèles moléculaires.

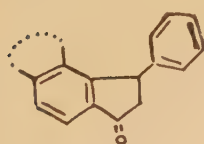
Si l'on compare les longueurs d'onde des maximums d'absorption de la bande K, trouvées dans le cas des diméthyl-acétophénones avec celles calculées d'après les valeurs données par FORBES et MUELLER [70] [71] pour les méthylacétophénones, en supposant les effets des deux méthyles additifs, on obtient :

diméthyl-2,3 acétophénone	$2400 + 20 + 45 = 2465$	2430
diméthyl-3,4 acétophénone	$2400 + 45 + 120 = 2565$	2560

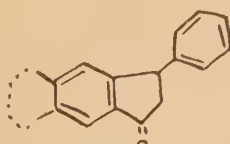
L'accord est bon avec la diméthyl-3,4 acétophénone, il est moins bon avec la diméthyl-2,3 acétophénone ou l'effet d'« arc-boutant » des deux méthyles peut intervenir, mais la différence reste faible.

3°) Cétones cycliques (*):

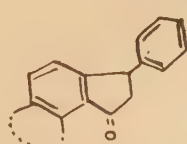
Dans les cétones cyclaniques de type :



(f)



(g)



(h)

nous retrouvons le carbonyle conjugué avec le noyau benzénique comme dans le cas des acides et des méthyl cétones précédemment étudiées, mais dans ces composés apparaît l'influence du cycle pentagonal cétonique.

(*) Tableau F.

Dans les cétones du type (f), (g) et (h), on peut distinguer plusieurs effets possibles pouvant intervenir sur les spectres d'absorption ultra-violet, surtout sur la bande conjugaison K, ces effets sont :

- l'influence de la grandeur du cycle cétonique,
- l'influence de substituant sur ce cycle saturé,
- l'influence des substitutions sur le noyau benzénique : chaînes cyclaniques ou méthyles.

a) Grandeur du cycle cétonique :

D'après les données sur l'étude des divers cycles [72] [65], il apparaît que dans le cas de l'indanone, le carbonyle est pratiquement coplanaire avec le noyau benzénique, comme il l'est dans l'acétophénone.

Dans le cas des bandes B, par contre, une nette différence apparaît entre indanone et o-méthylacétophénone, où l'on constate un net effet bathochrome et hyperchrome pour l'indanone. On peut expliquer cette différence par la cyclisation, qui modifie l'énergie interne de la molécule.

b) Substituant sur le cycle cétonique :

Toutes nos cétones de type (f), (g) et (h) ayant un substituant phényle en 3, nous avons comparé les spectres de l'indanone et de la phényl-3 indanone, et constaté qu'il y a pratiquement superposition des deux spectres surtout pour les bandes de conjugaison.

	λ m μ	ϵ	λ m μ	ϵ
Indanone	243,5-244	12.700	292,5	2860
Phényl-3 indanone	244	12.800	293,4	2760

De même la méthyl-3 indanone-1 a un spectre très proche de celui de l'indanone-1 [65], la substitution sur la chaîne saturée n'apporte pratiquement pas de modifications, d'ailleurs, on pouvait s'attendre à ce résultat, les spectres U-V des diméthyl et diéthyl-2,2 indanone-1 étant identiques [73] [74].

c) Substituants sur le cycle benzénique :

Nous avons obtenu les résultats suivants pour la détermination des spectres U-V des cétones cycliques :

	λ m μ	log ε	λ m μ	log ε
Indanone (XXVII)	244	4,08 [75]		
	243,5-244	4,10	292,5-293	3,45
Phényl-3 indanone (XXVIII)	244	4,10	293-294	3,44
Phényl-3 diméthyl-4,5 indanone-1 (XXIX) ...	259-260	4,17	289	3,43
Phényl-3 diméthyl-5,6 indanone (XXX)	256-258	4,19	301-302	3,58
Phényl-3 diméthyl-6,7 indanone-1 (XXXI) ...	252	4,09	307	3,49
Cyclohexeno-4,5 indanone-1 (XXXII) ...	261	4,19	294*	3,44
	255	4,08	302	3,425 [76]
Phényl-3 cyclohexeno-4,5 indanone-1 (XXXIII) ...	261,5	4,18	295*	3,42
Phényl-3 cyclohexeno-5,6 indanone-1 (XXXIV) ...	259	4,19	305	3,66
Phényl-3 cyclohexeno-6,7 indanone-1 (XXXV) ...	253,5	4,09	308-309	3,55
Phényl-3 cyclopenteno-4,5 indanone-1 (XXXVI) ...	259	4,15	298	3,56
Phényl-3 cyclopenteno-5,6 indanone-1 (XXXVII) ...	257	4,16	304	3,72
Phényl-3 cyclopenteno-6,7 indanone-1 (XXXVIII) ...	250-251	4,13	310	3,60

De toutes ces indanones trisubstituées, seules la phényl-3 cyclohexeno-5,6 indanone-1 (XXXIV) et la phényl-3 cyclopenteno-6,7 indanone-1 (XXXVIII) ont eu leur structure confirmée grâce aux spectres U-V, nous ne les ferons pas intervenir dans la discussion. Pour toutes les autres indanones, leurs structures ont été démontrées par synthèse.

Il est à remarquer qu' pour ces indanones disubstituées sur le noyau benzénique, elles présentent toutes une substitution en meta du carbonyle, l'autre étant tantôt en para, tantôt en ortho.

Dans le cas de la bande de conjugaison du carbonyle avec le noyau benzénique, si l'on compare les résultats trouvés dans le cas des phényl-diméthylindanones avec ceux que l'on peut calculer à partir des valeurs données par FORBES et MUELLER [70] [71] pour les méthyl acétophénones, comme précédemment, en supposant les effets des méthyles additifs, on obtient :

phényl-3 diméthyl-4,5 indanone-1	2440 + 45 + 120 = 2605	2591-2600
phényl-3 diméthyl-5,6 indanone-1	2440 + 120 + 45 = 2605	2560-2580
phényl-3 diméthyl-6,7 indanone-1	2440 + 45 + 20 = 2505	2520

Les valeurs trouvées sont en assez bon accord avec celles calculées.

Les déplacements bathochromes des bandes K de ces indanones peuvent être attribués aux groupements méthyles ou cycloalkyles substituants le noyau benzénique, qui facilitent l'«accomodation» de la charge positive du noyau par induction ou par hyperconjugaison [72].

Mais il est à remarquer que pour les trois noyaux aromatiques o-xylène, indane, et tétraline, les longueurs d'onde de la bande de conjugaison sont très proches pour une même série de composés homologues.

Quant aux valeurs du maximum d'absorption des composés qui ont une substitution en para, elles sont sensiblement du même ordre (environ 15.000) que les p. alkylacétophénones. L'effet plus élevé des substituants en para peut être associé à l'interaction électromère qui est plus active en para qu'en ortho [72]. Par contre, dans le cas des composés ortho substitués, on n'observe pas une diminution importante de maximum d'absorption ($\Delta \epsilon \approx 2.500$) comme on peut l'observer avec l'o-méthylacétophénone ($\Delta \epsilon \approx 4.000$). L'effet stérique de la chaîne cyclanique ou des méthyles est donc plus faible sur la fonction cétone cyclopentanique en ortho, que l'action du méthyle en ortho de l'acétophénone. HEDDEN et BROWN [65] avaient remarqué dans le cas de méthyl-4 indanone que le groupement méthyle en ortho du carbonyle cyclique était sans effet, aussi longtemps que les groupements carbonyles sont fixés par les structures rigides du noyau comme c'est le cas pour l'indane. Dans le cas de dérivés di-ortho substitués, on ne constate pas de net effet hypochrome. L'effet d'arc-boutant dans le cas de ces indanones-o-diméthylées n'intervient pratiquement pas. Ces résultats peuvent impliquer que la formation du cycle pentagonal ne subit pas de gêne stérique dans le cas des cyclisations intramoléculaires pentagonales sur le sommet α .

Une disubstitution sur l'indanone-1 en 6-7 par un cycle saturé cyclopentanique, ou cyclohexanique ou par deux méthyles, n'apporte aucune gêne stérique sur le carbonyle de la fonction cétone.

CONCLUSIONS

Dans la première partie, nous avons montré, d'après les pourcentages de cétone obtenus, que la cyclisation intramoléculaire des acides indane ou tétraline propioniques met en évidence (comme dans le cas des tétralols et indanols), l'existence d'une différence de réactivité des sommets homologues. Bien que les deux sommets libres α et β , participent à la réaction, dans le cas de la tétraline c'est le sommet α qui est le plus réactif, dans le cas de l'indane, comme dans l'o-xylène, c'est au contraire le sommet β ; le toluène se situant entre ces deux groupes.

Dans la deuxième partie, nous avons vu que la réaction de chlorométhylation met en évidence des rapports de réactivité sommet α /sommet β qui sont plus élevés avec la tétraline et le toluène qu'avec l'indane.

Enfin, dans la troisième partie, on a pu observer que la gêne stérique est plus grande sur un sommet α de la tétraline que sur un sommet α de l'indane. Or, ce sommet α de la tétraline est plus réactif que son homologue de l'indane moins encombré. Enfin, une disubstitution contiguë vicinale du carbonyle n'apporte aucune gêne à cette fonction dans le cas des indanones substituées.

Comment expliquer ces différences de réactivités ? Si l'on admet comme cela a été montré, que les doubles liaisons ne sont pas fixées dans l'indane et la tétraline, les différences observées dans ces hydrocarbures ne peuvent provenir que de la chaîne saturée. Cette chaîne peut influencer la réactivité, notamment par un effet électronique (induction, hyperconjugaison) ou par effet stérique. Dans le cas de l'indane, on peut admettre en première approximation, le cycle saturé comme plan. En considérant l'énergie de tension, comme fonction de la distance du cin-

quième atome de carbone au plan, il a été montré que l'énergie potentielle du cyclopentène n'est pas changée par le gauchissement du cycle, et par l'éloignement de cet atome du plan jusqu'à une valeur de 0,3 Å [77].

Dans le cas de la tétraline, comme dans le cas du cyclohexène, on peut, entre autres, représenter les conformations de ces composés par des formes semi-chaînes (A) ou semi-bateau (B) [78] :



Ces deux formes, comme on peut s'en rendre compte sur les modèles moléculaires, ne présentent pas le même encombrement stérique vis-à-vis de l'hydrogène voisin de l'insertion de la chaîne.

ZAKSEMA [79] d'après une étude du spectre Raman de la tétraline, indique que les carbones 2 et 3 sont probablement tous les deux du même côté par rapport au plan passant par les autres carbones. GANAPATHI [80] conclut de même d'après le comportement des dihydroxy-2,3 tétralines.

Au contraire, après étude aux rayons X du tétrachloronaphtalène, LASHEEN [81] conclut que les deux atomes de carbone du cycle saturé liés au noyau benzénique et, ce noyau benzénique, seraient coplanaires, aux erreurs d'expériences près ; la conformation serait semi-chaîne. KISS et KOBOR [82] arrivent à la même conclusion par l'étude d'hydroxy-3 benzamido-2 tétrahydronaphtalène. Plus récemment, ALI et OWEN [83] après étude des tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène diols-2,3 et cyclohexène-4 diol-1,2 concluent que dans ces deux composés, le cycle saturé a une conformation semi-chaîne (A).

Dans un essai d'explication de l'effet Mills-Nixon par une théorie électronique, G. BERTHIER et A. PULMAN [84] proposent pour l'indane et la tétraline, ainsi que pour les indanol-5 et tétralol-6 des diagrammes moléculaires établis par la méthode des orbitales moléculaires. Mais ces diagrammes ne représentent peut-être pas la réalité, car ils ont été établis en se basant sur le fait que l'hyperconjugaison des groupes méthyléniques est plus faible dans l'hydrindène que dans la tétraline ; or, les plus récentes études sur l'hyperconjugaison de ces carbures arrivent à une conclusion contraire.

On trouve, dans la littérature, diverses études sur l'hyperconjugaison due au cycle saturé dans le cas de l'indane et de la tétraline, qui ont été effectuées par des mesures de cinétique ou au moyen des spectres d'absorption U-V. ARNOLD, MURAI et DODSON en 1950, concluent leur travail en déclarant qu'il n'existe pas de différence appréciable dans le degré d'hyperconjugaison de ces deux systèmes [85]. Puis ARNOLD et TRUETT reviennent sur la question, et pensent que l'inhibition stérique doit intervenir [86]. Pour BADDELEY et GORDON [15], les mesures de cinétique qu'ils ont effectuées apportent la preuve que l'hyperconjugaison du groupement méthylène en α du noyau diminue progressivement quand le méthylène suivant, en β , se trouve à des distances croissantes du plan de ce noyau. Ainsi l'hyperconjugaison est plus importante dans le cas du dérivé de l'indane que dans celui de la tétraline. Elle sera du même ordre dans le cas du dérivé de la tétraline et du dérivé o-diméthyle, bien que ce dernier dérivé ne soit pas strictement comparable aux autres.

En 1954, SWEENEY et SCHUBERT [69], par l'étude de spectre d'absorption, n'observent pas d'effet d'inhibition stérique d'hyperconjugaison. Par contre en 1959, MOORE, MARCUS, FENTON et ARNOLD [67], montrent la corrélation entre les données cinétiques de solvolysse de chlorodibenzylcycloalkylméthanes et le spectre d'absorption des hydrocarbures de base, qui peut être rationalisé en fonction des facteurs stériques qui peuvent à leur tour déterminer l'importance de l'hyperconjugaison.

En conclusion, dans le cas des hydrocarbures, la plus grande réactivité des sommets β de l'indane et de la tétraline, et, d'une façon plus générale des benzocyclanes, peut s'expliquer par un effet inductif, analogue à celui causé par une substitution alkyle sur le benzène, qui oriente surtout les réactions de substitution électrophiles en para.

Les différences observées entre indane et tétraline β substitués ne peuvent s'expliquer par un effet d'encombrement stérique puisque le sommet le plus réactif, α , de la tétraline, est précisément le sommet le plus encombré. Un effet électronique intervient. Si les sommets β sont les plus réactifs chez ces deux hydrocarbures, par contre, le rapport des réactivités : sommet α /sommet β est différent. Dans le cas de la tétraline, ce rapport doit être assez proche de l'unité. Par contre, dans le cas de l'indane, la différence est plus grande. On peut expliquer ces différences par l'hyperconjugaison plus importante avec le noyau saturé de l'indane, qui est sensiblement plan.

L'adjonction, sur les hydrocarbures, d'une substitution à effet inductif ou électromère positif, peut intervenir de la même façon sur les deux sommets adjacents en conservant le rapport des réactivités α/β , ou de façon différente sur ces deux sommets en modifiant ce rapport. Cette modification pouvant rendre alors le sommet α de la tétraline plus réactif que le sommet β . Dans le cas du méthyle, la littérature donnait pour l'acide méthyl-3 phényl- β propionique une cyclisation uniquement en para du méthyle. Cette expérience a été refaite, et il a été constaté qu'elle s'effectuait en proportion équivalente sur les deux sommets. Ce qui situe ce dérivé monosubstitué entre l'indane et la tétraline au point de vue des réactivités des sommets dans la réaction de cyclisation. On ne peut trop comparer benzocycloclane et dérivé de l'o-xylène, puisque dans ce dernier composé, l'effet des deux méthyles n'est pas additif, l'« effet d'arc-boutant » intervenant.

Dans la tétraline, le cycle saturé pouvant osciller pour prendre diverses structures gauches rendrait les positions α plus réactives. Alors que le cycle saturé sensiblement plan de l'indane favoriserait l'hyperconjugaison. La différence de réactivité de l'indane et de la tétraline se ramènerait à la structure spatiale différente des cycles saturés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PREMIÈRE PARTIE

ACYLATION INTRAMOLÉCULAIRE

Acide (tétralyl-6')-3 propionique :

Cet acide F = 82° déjà préparé par une réaction de WILLGERODT [5] a été obtenu par la technique de WILLGERODT-KINDLER [100].

Cyclohexeno-6,7 phényl-3 indanone-1 (IV) et cyclohexeno-5,6 indanone-1 (V).

A 5.4 g de chlorure d'acide (tétralyl-6')-3 propionique dissous dans 50 ml de sulfure de carbone, on ajoute 3,6 g de Cl_3Al . Après traitement habituel, on récupère dans l'extraction 0,7 g d'acide de départ. Par distillation des produits neutres, on obtient 3 g d'un produit liquide $\text{Eb}_3 = 148-150^\circ$ (Rdt 79 %).

On chromatographie 1 g de ce produit sur une colonne d'alumine (30 g-éther de pétrole 50-70°). On isole en tête 740 mg de cyclohexeno-6,7 indanone-1, F 53° dont la structure a été déterminée par le spectre d'absorption U-V ($\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,0$). Dans les dernières fractions on isole 230 mg de cyclohexeno-5,6 indanone-1, F = 56° ($\lambda_{\text{max}} : 258 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon 4,20$). Le mélange 1/1 de ces deux cétones se liquéfie immédiatement.

Acide (indanyl-5')-3 propionique :

Obtenu suivant la technique donnée par ARNOLD et RONDSTVEDT [2].

Cyclopenteno-5,6 indanone-1 (III) et cyclopenteno-6,7 indanone-1 (II).

Par cyclisation comme précédemment, de 2,1 g de chlorure de l'acide (indanyl-5')-3 propionique, on obtient 1,4 g d'un produit solide $F = 75-78^{\circ}$ (Rdt 81 %). La chromatographie de 1 g de ce produit sur une colonne d'alumine (35 g-éther de pétrole 50-70^o) permet d'isoler en tête 90 mg de cyclopenteno-6,7 indanone-1 (II) $F = 85-86^{\circ}$ ($\lambda_{\max}$: 250 m μ $\log \epsilon$ 4,10) puis ensuite 850 mg de cyclopenteno-5,6 indanone-1 (III) $F = 82^{\circ}$ ($\lambda_{\max}$: 257 m μ $\log \epsilon$: 4,15).

Tétrahydro-1,2,3,4 naphthyl-6 phényl cétone.

Cette cétone $F = 41^{\circ}$ [14] a été préparée avec un rendement de 75 % en suivant la technique de SCHARWIN [13].

Tétrahydro-1,2,3,4 naphthyl-6 phényl carbinol.

Alcool $F = 66-67^{\circ}$ [15], obtenu avec un rendement de 95 % par réduction de la tétralyl-6 phényl cétone par le zinc et la potasse.

Acide (tétrahydro-1', 2', 3', 4' naphthyl-6') phényl-3 propionique (VII).

a) par condensation de l'acide malonique avec le tétralyl-6 phényl carbinol :

2 g de tétralyl-6 phényl carbinol sont mélangés à 4 g d'acide malonique et chauffés au bain d'huile à 140^o pendant 4 heures. Après addition d'eau, extraction à l'éther, action d'une solution de carbonate de sodium à 10 % et précipitation, on obtient, par cristallisation dans l'éthanol, 0,9 g (Rdt = 40 %) d'acide $F = 147-148^{\circ}$ identique à celui décrit par Mlle CAUQUIL et BARRERA [12].

b) par condensation de l'acide cinnamique avec la tétraline :

A 3 g d'acide cinnamique dissous dans un mélange de 15 cm³ de tétraline et de 25 cm³ de sulfure de carbone, 8 g de chlorure d'aluminium sont ajoutés par portions. On porte au reflux 1/2 h avec agitation. Après décomposition et extraction, on sépare 2,8 g d'acide (tétralyl-6')-3 phényl-3 propionique, $F = 148^{\circ}$ (Rdt = 50 %).

Cyclisation de l'acide (tétrahydro-1', 2', 3', 4' naphthyl-6')-3 phényl-3 propionique en cyclohexeno-6,7 indanone-1 (VIII).

a) par le chlorure stannique :

A 10 g d'acide (tétralyl-6')-3 phényl-3 propionique dissous dans 50 cm³ de benzène, on ajoute 20 cm³ de chlorure de thio-

nyle et 0,1 cm³ de pyridine. Le mélange est abandonné 12 heures à la température du laboratoire. L'excès de chlorure de thionyle est chassé par chauffage au bain-marie sous vide, en ajoutant par deux fois 50 cm³ de benzène. Au résidu dissous dans 25 cm³ de benzène et refroidi par la glace à 0-5°, on ajoute sous agitation, une solution de 15,6 g de chlorure stannique dans 75 cm³ de benzène. L'agitation est maintenue pendant 2 heures. Après décomposition par la glace et l'acide chlorhydrique, extraction à l'éther, on récupère des solutions aqueuses alcalines, 0,4 g d'acide de départ. Des solutions étherées neutres, on obtient après distillation Eb₁ = 208-210° (Rdt = 93 %), 8,4 g d'un produit cristallisant difficilement. Celui-ci est dissous dans l'éthanol à chaud ; par refroidissement, on isole 5 g de prismes incolores F = 106-107° qui, par recristallisation, donnent 4,4 g de cyclohexeno-6,7 phényl-3 indanone-1 F = 108-109°. Des solutions mères, on sépare 1,4 g de cristaux F = 108-109° ; soit au total 5,8 g de cétone F = 108-109° (Rdt = 65 %).

Analyse : C ₁₉ H ₁₈ O	Calc. %	=	C	86,98	H	6,91
	Tr. %	=		86,89		7,13

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : aiguilles orangées F = 285° (chloroforme-méthanol).

Des solutions alcooliques, on isole encore 1,8 g de prismes incolores F = 85-92°. Par chromatographie sur 30 g d'alumine de 0,7 g de ces cristaux, après élution au mélange 1/8 benzène-éther de pétrole 30-50°, on obtient 0,21 g (6 %) de la cétone isomère IX F = 103° ; le point de fusion demeure inchangé par recristallisation dans l'éthanol. Cette cétone en mélange 1/1 avec la cétone F = 108-109° présente une dépression du point de fusion F = 77-82°.

Analyse : C ₁₉ H ₁₈ O	Calc. %	=	C	86,98	H	6,91
	Tr. %	=		86,87		7,06

b) par l'acide polyphosphorique :

1 g d'acide (tétralyl-6')-3 phényl-3 propionique et 10 g d'acide polyphosphorique sont portés au bain d'huile à 120° pendant une heure. Le produit de la réaction, décomposé par la glace, extrait au benzène, et distillé, donne 0,9 g d'une huile Eb₁ = 208-210° (Rdt = 95 %). Par cristallisation dans l'éthanol, on obtient 8,6 g de prismes incolores F = 108-109° (Rdt 65 %). On isole ensuite 0,1 g d'un produit cristallisé F = 85-90°.

Cyclohexeno-4,5 indanone-1 (XIII).

Cette indanone F = 64-64°5 avait été préparée à partir du chlorure d'acide (tétraly-5')-3 propionique [5] [87].

Nous l'avons obtenue en chauffant 1 heure à 110° un mélange de 12 g d'acide (tétraly-5')-3 propionique et de 100 g d'acide polyphosphorique. Après traitement habituel, on obtient 10,2 g de cétone F = 60-61° (Rdt = 93 %) ; F = 64-64°5 après recristallisation dans l'éthanol.

Tétrahydrobenzo-6,7 phényl-3 indène-2 (XI).

A une solution étherée, refroidie par la glace, de bromure de phénylmagnésium préparée à partir de 1,5 g de magnésium et de 0,8 g de bromobenzène, on ajoute par portions et sous agitation 4,8 g de tétrahydrobenzo-4,5 indanone-1 dissoute dans 30 cm³ d'éther. Après 12 heures, la solution est décomposée par la glace, l'acide sulfurique à 10 % et extraite à l'éther. Par distillation de l'éther, on isole 5,3 g (84 %) d'un résidu qui se prend en masse ; une cristallisation dans le mélange benzène-éther de pétrole permet d'obtenir des écailles blanches. Ces cristaux présentent un double point de fusion ; projetés sur le bloc Maquenne, ils fondent instantément à 77°, se resolidifient pour refondre à 83° ; par attente F = 83°.

Analyse : C ₁₈ H ₁₈	Calc. %	=	C	92,63	H	7,36
	Tr. %	=		92,61		7,41

Tétrahydrobenzo-6,7 phényl-3 indanol-1 (XIV).

On ajoute à 0,15 g d'hydruure de lithium et d'aluminium dans 10 cm³ d'éther, 1,2 g de cyclohexeno-6,7 phényl-3 indanone-1 dissoute dans 25 cm³ d'éther. Le reflux est maintenu 3 heures. Après décomposition, extraction à l'éther, on obtient 1,1 g (Rdt = 90 %) d'indanol XIV F = 94° (benzène-éther de pétrole).

Analyse : C ₁₈ H ₂₀ O	Calc. %	=	C	86,32	H	7,62
	Tr. %	=		86,24		7,80

Tétrahydrobenzo-4,5 phényl-1 indane-2 (XV).

1 g de tétrahydrobenzo-6,7 phényl-3 indanol-1 (XIV) et 1 g d'acide oxalique anhydre sont dissous dans 10 cm³ de toluène et portés à reflux pendant 3 heures. Après lavage de la solution et distillation sous vide du toluène, on séparera 0,8 g (Rdt = 86 %) du carbure (XV) F = 63° (éthanol).

Analyse C ₁₈ H ₁₈	Calc. %	=	C	92,63	H	7,36
	Tr. %	=		92,79		7,42

Tétrahydrobenzo-4,5 phényl-1 indane (X).

a) à partir de la cétone (VIII) obtenue par cyclisation :

A 4 g de tétrahydrobenzo-6,7 phényl-3 indanone-1 (VIII) mis en solution dans 200 cm³ d'alcool éthylique 95°, on ajoute successivement 4 cm³ d'eau, 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 10 g de zinc amalgamé. On chauffe au reflux 24 heures en ajoutant, toutes les 6 heures 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Après traitement habituel, la distillation conduit à 3,5 g de carbure Eb₃ = 188-192° (Rdt = 92 %).

Analyse : C ₁₉ H ₂₀	Calc. %	=	C	91,88	H	8,11
	Tr. %	=		91,95		8,04

b) à partir du tétrahydrobenzo-6,7 phényl-3 indène-2 (XI).

On dissout 2 g de tétrahydrobenzo-6,7 phényl-3 indène-2 dans 100 cm³ d'alcool éthylique à 95°, en présence de 0,2 g de palladium sur charbon à 5 %, sous 1 atmosphère. Il y a fixation de 180 cm³ d'hydrogène (pour 182 théorique) en 20 minutes.

On distille 1,9 g (Rdt = 95 %) de carbure Eb₃ = 188-193°.

Analyse C ₁₉ H ₂₀	Calc. %	=	C	91,88	H	8,11
	Tr. %	=		91,88		8,17

Benzo-4,5 phényl-1 indane.

a) par déshydrogénation du carbure X provenant de la cyclisation de l'acide (tétralyl-6')-6 phényl-3 propionique.

Par le soufre : 1,2 g de tétrahydrobenzo-4,5 phényl-1 indane et 0,3 g de soufre sont chauffés au bain métallique à 230-240° pendant 2 heures. Après extraction au benzène et distillation Eb₂ = 178-182°, on sépare 0,7 g (Rdt = 60 %) de carbure naphthalénique, écailles blanches F = 78-79° (éthanol) ; 79° [8].

Par le palladium sur charbon à 10 % : un mélange de 1,5 g de carbure et de 0,3 g de palladium sur charbon à 10 % est chauffé au bain métallique à 300-310° pendant 1 heure. Après refroidissement, le résidu est repris par le benzène et distillé. On obtient 1 g (Rdt 68 %) d'une huile Eb₂ = 175-182°, de laquelle on isole, par cristallisation dans l'alcool méthylique, le carbure F = 78-79°.

b) par déshydrogénation du carbure X provenant de l'hydrogénation du tétrahydrobenzo-6,7 phényl-3 indène-2.

Ce carbure a été déshydrogéné par le soufre et par le palladium sur charbon à 10 % dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées précédemment. Dans les deux cas, le benzo-

4,5 phényl-1 indane $F = 78-79^{\circ}$ est isolé. Le mélange 1/1 des carbures déshydrogénés $F = 78-79^{\circ}$ provenant des deux synthèses différentes ne présente pas de dépression du point de fusion.

-Acétyl-5 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphthalène.

A partir de 9,7 g de magnésium et de 38 g de bromure de méthyle, on prépare le bromure de méthylmagnésium. Sur ce magnésien, on fait réagir en refroidissant par la glace, sous agitation, 24 g de chlorure de cadmium, puis 25 g du chlorure d'acide tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène-carboxylique-5. L'agitation est maintenue 2 heures. Après décomposition par la glace et l'acide sulfurique à 10 %, on obtient 20,2 g (Rdt : 90 %) d'acétyl-5 tétraline $Eb_3 = 122-123^{\circ}$; $Eb_{0,5-1} = 95,5-99^{\circ}$ [16].

(Tétrahydro-1', 2', 3', 4', naphthyl-5')-1 phényl-3 propène-2 one-1 (XVI)

A une solution obtenue à partir de 2,2 g de soude, 20 cm³ d'eau et 12 cm³ d'alcool éthylique à 95°, on ajoute sous agitation 5,2 g d'acétyl-5 tétraline et 4,6 g de benzaldéhyde redistillé. L'agitation est maintenue 12 heures. Après essorage, lavage à l'eau, cristallisation dans l'alcool éthylique à 95°, 6 g (Rdt = 77 %) de la cétone éthylénique XVI, sont séparés sous forme d'aiguilles jaunes $F = 54^{\circ}$.

Analyse $C_{19}H_{18}O$	Calc. %	=	C	86,98	H	6,91
	Tr. %	=		87,16		6,88

Isomérisation en cyclohexeno-6,7 phényl-3 indanone-1

2,6 g (tétralyl-5')-1 phényl-3 propène-2 one-1 et 3,5 g de chlorure d'aluminium versés dans 30 cm³ de sulfure de carbone, sont portés au reflux pendant 3 heures. Après décomposition par la glace, l'acide chlorhydrique et extraction à l'éther, on obtient un résidu cristallisé, conduisant à 2,1 g d'indanone VIII $F = 109^{\circ}$ (éthanol) (Rdt : 80 %).

Pas de dépression du point de fusion du mélange 1/1 avec la cétone VIII de cyclisation.

En solution dans l'alcool éthylique à 95°, les deux échantillons de cétone VIII présentent des spectres ultra-violets identiques avec maximum pour $\lambda = 255$ et 310 m μ avec $\log \epsilon = 4.06$ et 3,54.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : Aiguilles orangées $F = 285$ (chloroforme — alcool méthylique). Pas de dépression en mélange 1/1 avec la dinitro-2,4 phényl hydrazone décrite précédemment.

Acétyl-6 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphtalène.

1^o) A partir de tétraline et de chlorure d'acétyle en présence de Cl_3Al dans le sulfure de carbone à 15° suivant la technique de SCHARWIN [13] $\text{Eb}/_4 = 135-136^\circ$.

2^o) A partir de 19,4 g de chlorure de l'acide tétraline-6 carboxylique que l'on ajoute à 18,2 g de malonate d'éthyle sodé dans 50 ml de benzène. Après deux heures de reflux, on décompose par SO_4H_2 20%, lave à l'eau et extrait à l'éther. Après distillation de l'éther et du benzène, le résidu est saponifié par le mélange acide chlorhydrique, acide acétique, puis décarboxylé, on obtient 10 g d'acétyl-6 tétraline $\text{Eb}/_4 = 135-136^\circ$.

(Tétrahydro-1', 2', 3', 4' naphtyl-6')-1 phényl-3 propène-2 one-1 (XXII)

On dissout 4,6 g de soude dans 50 ml d'eau, et 25 ml d'alcool éthylique à 95°. On ajoute 17,4 g d'acétyl-6 tétraline, puis sous agitation goutte à goutte 10,6 g d'aldéhyde benzoïque récemment distillé, en maintenant la température entre 15 et 20°. Après trois heures d'agitation, on abandonne un nuit. Une masse solide s'est formée. On essore, on lave avec de l'alcool éthylique à 95°, puis à l'eau jusqu'à ce que le pH des eaux ne soit plus alcalin. On fait cristalliser dans l'alcool éthylique, on obtient 21 g de cristaux jaunes $F = 75^\circ$.

Analyse $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$	Calc. %	=	C	86,99	H	6,91
	Tr. %	=		87,22		6,94

Isomérisation de la (tétrahydro-1', 2', 3', 4' naphtyl-6')-1 phényl-3 propène-2-one-1.

1^o) Les essais d'isomérisation de cette chalcone en présence de Cl_3Al , de Cl_4Sn , comme catalyseur, en milieu sulfure de carbone ou nitrobenzène à différentes températures (de 20° à 130°) à diverses concentrations, ou en présence d'acide sulfurique, ont été négatifs.

2^o) 5,2 g de (tétrahydro-1', 2', 3', 4' naphtyl-6')-1 phényl-3 propène-2 one-1 sont versés rapidement dans un mélange à 120° de 20 g de Cl_3Al et de 4 g de ClNa fondu. La température augmente rapidement jusqu'à 140°, on agite pendant une minute. On décompose par la glace et ClH , extrait à l'éther, lave à l'eau et distille. On obtient par distillation $\text{Eb}/_1 = 200^\circ$, 4 g d'une huile jaune visqueuse. Un gramme de cette huile est passée sur une colonne d'alumine, avec de l'éther de pétrole (30-50°). On parvient à séparer dans les premières fractions 0,20 g d'une huile qui, recristallisée dans le méthanol, conduit à la cétone $F = 102^\circ$, qui est la cyclohexeno-4,5 phényl-3 indanone-1 (XXIII), identique à celle obtenue par cyclisation de

l'acide (tétrahydro-1', 2', 3', 4' naphthyl-5')-3 phényl-3 propionique (XXIV) (pas de dépression du point de fusion en mélange — identité des spectres U-V).

(Tétrahydro-1,2,3,4 naphthyl-5) phényl cétone :

Obtenu par FRIEDEL et CRAFTS à partir de 30 g de chlorure de 5-tétraloyle, 30 g de Cl_3Al , 30 cm^3 de benzène dans 100 cm^3 de sulfure de carbone. Après 2 heures de reflux, on décompose et extrait. On obtient 24,8 g de cétone $\text{Eb}/_3 = 165-167^\circ$, ($\text{Eb}/_{0.1} = 135-140$ [88]).

D.N.P. = F : 221° (alcool méthylique).

(Tétrahydro-1,2,3,4 naphthyl-5) phényl carbinol :

A 5 g de tétralyl-5 phényl cétone dissoute dans 50 cm^3 d'alcool éthylique à 95° on ajoute 5 g de potasse dissoute dans 3 cm^3 d'eau, puis 10 g de poudre de zinc. On porte à ébullition pendant 2 heures. Après essorage et lavage, on distille. On obtient 4 g de tétralyl-5 phényl carbinol $\text{Eb}/_3 = 200-202^\circ$.

Phényluréthane : F = $170,5$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ = Calc. %	C	80,64	H	6,49	N %	3,92
Tr. %		80,62		6,91		3,89

Acide (tétrahydro-1,2,3,4 naphthyl-5)-3 phényl-3 propionique :

a) par synthèse malonique :

On agite vigoureusement 4 g de tétralyl-5 phényl carbinol dissous dans 10 cm^3 de benzène avec 28 g d'acide bromhydrique ($d = 1,49$) pendant 20 minutes. On sépare la couche aqueuse, lave avec eau glacée et sèche sur Cl_2Ca . On chasse sous vide le benzène. On ajoute sous agitation au malonate d'éthyle sodé préparé à partir de 10 g de malonate d'éthyle. On fait refluer 3 heures. Après traitement habituel, et saponification, on obtient 2 g de diacide F = 210° , qui sont décarboxylés par chauffage à $170-180^\circ$ pour conduire à 1,3 g d'acide (tétralyl-5')-3 phényl-3 propionique : 143° .

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2$:	Calc. %	C	81,39	H	7,19
	Tr. %		83,43		7,47

b) par condensation :

A 2 g de tétralyl-5 phényl carbinol, on mélange 5 g d'acide malonique. On porte au bain d'huile à 150° pendant 3 heures. Après extraction, on obtient 0,5 g d'acide (tétralyl-5')-3 phényl-3 propionique F = 143° identique au précédent.

Cyclohexeno-4,5 phényl-3 indanone-1.

On mélange 1 g de (tétralyl-5')-3 phényl-3 propionique à 20 g d'acide polyphosphorique préparé à partir de 13,3 g de P_2O_5 et de 6,7 g d'acide orthophosphorique à 85 %. On porte le mélange à 130° pendant 4 heures. On décompose, extrait, on obtient 0,6 g de cyclohexeno-4,5 phényl-3 indanone-1 $F = 102^\circ$ (méthanol).

$C_{19}H_{18}O$:	Calc. % C	86,99	H	6,91
	Tr. %	86,02		7,24

Acétyl-5-indane :

Obtenu par réaction de Friedel et Crafts entre l'indane et le chlorure d'acétyle en présence de Cl_3Al en milieu sulfure de carbone suivant la technique donnée par Von BRAUN, KIRSCHBAUM et SCHUMANN [98], $Eb_{13} = 150^\circ$, Rendement 90 % (litt. $Eb_{11} = 131-135^\circ$).

Acide indane-carboxylique-5 :

Préparé suivant le mode opératoire donné par DAUBEN et JIU [99] par oxydation à l'hypobromite de potassium de l'acétyl-5 indane. D'après ces auteurs, on obtient après acidification de la solution alcaline, essorage et séchage, un acide brut $F = 175-178^\circ$ qui, recristallisé dans le benzène, conduit à 63 g (73 % de Rdt), d'acide $F = 183-185^\circ$.

Pour notre part, nous avons en partant des mêmes quantités que DAUBEN et JIU [99] obtenu par cristallisation fractionnée dans le benzène, 61 g d'acide indane-5-carboxylique $F = 183-184^\circ$, puis 4,5 g d'un mélange $F 110-130^\circ$ (mélange des deux acides indane carboxyliques provenant du mélange d'acétyl-indane) et un résidu huileux.

Chlorure d'acide de l'acide indane-5-carboxylique :

A 51 g de chlorure de thionyle, on ajoute peu à peu 50 g d'acide indane-5 carboxylique, puis quelques gouttes de pyridine. On chauffe 2 heures à 100°. On chasse l'excès de chlorure de thionyle. On distille, $Eb_{17} = 157-159^\circ$, rendement 95 % (litt. $Eb_{12} 140-142^\circ$) [91].

Indanyl-5 phényl cétone :

On suit la technique d'ARNOLD, MURAI et DODSON [85]. On obtient avec un rendement de 85 %, l'indanyl-5 phényl cétone, $Eb_7 = 197-200^\circ$. (litt. $Eb_{13} = 193-203^\circ$, $F 35-36$ [85] $Eb_8 = 203-204$ [51].)

Indanyl-5 phényl carbinol :

Par réduction en milieu alcalin par la poudre de zinc, comme l'indiquent BADDELEY et GORDON [15] ou par l'hydruure de lithium aluminium, on obtient l'alcool $Eb_6 = 175-177^\circ$ avec un rendement de 85 %. Une partie recristallisée dans l'éther de pétrole présente un point de fusion de 65° (litt. F = $65-66^\circ$ [15] ; $Eb_5 = 168-172$ [82]).

Acide (indanyl-5')-3 phényl-3 propionique (XVII) :

Cet acide a été préparé par les trois voies suivantes :

1^o) Condensation avec l'acide malonique :

2,5 g d'indanyl-5 phényl carbinol mélangé à 5 g d'acide malonique sont portés à 150° en bain d'huile pendant 4 heures. On ajoute 5 g d'acide malonique et on porte encore 4 h. à 150° . On verse alors sur glace, extrait à l'éther, lave à l'eau, puis avec une solution de carbonate de sodium à 10 %. De cette solution, on précipite par acidification l'acide que l'on essore. Par cristallisation dans le benzène : on obtient l'acide (indanyl-5') phényl-3 propionique F = 153° avec un rendement de 34 %.

$C_{18}H_{18}O_3$:	Calc. %	C	81,18	H	6,79
	Tr. %		81,45		6,84

2^o) Par synthèse malonique : acide (indanyl-5)-3 phényl-3 propiodioïque-1,1 :

On prépare le bromure de l'indanyl-5 phényl carbinol à partir de 6,2 g de cet alcool que l'on agite vigoureusement avec 55 g d'acide bromhydrique ($d = 1,49$) pendant $3/4$ d'heure. On ajoute du benzène anhydre. Lave avec eau glacée, sèche sur Cl_2Ca , distille le benzène. Le résidu est versé par portions dans du malonate d'éthyle sodé préparé à partir de 0,9 g de sodium, 10 g d'éthanol, et 8,4 g de malonate d'éthyle. On porte au reflux pendant 2 heures. On ajoute de l'eau, extrait à l'éther, distille l'éther. Le résidu est saponifié en le portant au reflux pendant 10 heures avec une solution de 10 g de potasse dans 10 cm^3 d'eau et dans 100 cm^3 de méthanol. On distille l'alcool méthylique, extrait à l'éther. La solution aqueuse est acidifiée ; on obtient 2 g de l'acide dicarboxylique qui, recristallisé dans le benzène, présente un point de fusion de $185-186^\circ$ (Rdt : 28 %).

Par chauffage au bain métallique à $180-210^\circ$ pendant 10 mn, il y a décarboxylation et l'on obtient l'acide (indanyl-5')-3 phényl-3 propionique F = 153° identique à celui obtenu précédemment.

3^o) Condensation de l'acide cinnamique avec l'indane :

17 g d'acide cinnamique sont dissous à chaud dans 115 cm³ d'indane, puis on refroidit dans la glace ; au mélange est ajouté par portions (en 1/2 h.) 50 g de Cl₃Al. On porte au bain d'huile une heure à 60°, abandonne 12 heures à la température du laboratoire. On décompose par la glace et l'acide chlorhydrique. Le résidu est extrait à l'éther, les solutions étherées sont traitées par une solution de carbonate disodique à 10 %. De ces eaux alcalines, après acidification on obtient un précipité huileux que l'on distille sous vide Eb₄ = 240°. On a 7 g d'un produit visqueux qui cristallise dans un mélange benzène-éther de pétrole, d'où l'on isole 6 g d'acide F = 153° identique aux acides obtenus précédemment. (Rdt à partir de l'acide cinnamique : 20 %).

Cyclisation de l'acide (indanyl-5')-3 phényl-3 propionique :

1^o) par le Cl₃Al sur le chlorure d'acide : cyclopenteno-5,6 phényl-3 indanone-1 (XIX).

A 2 g d'acide (indanyl-5')-3 phényl-3 propionique, on ajoute, 5 cm³ de chlorure de thionyle. On abandonne une nuit. On distille, on obtient (Eb₄ = 195-200°), 1,4 g de chlorure d'acide, qui est dissout dans 30 cm³ de sulfure de carbone. A cette solution à 0-5°, on ajoute par portions, 2 g de Cl₃Al. On agite 3 heures à la température du laboratoire, puis 20 minutes sous reflux. Après décomposition par la glace, ClH, extraction à l'éther, on obtient à partir des éthers neutres, 0,8 g d'un produit qui cristallise F = 112-115° par recristallisation dans le benzène-éther de pétrole, on obtient la cyclopenteno-5,6 phényl-3 indanone-1 F = 119-120°.

C ₁₈ H ₁₈ O	Calc. % C	87,07	H	6,49
	Tr. %	87,21		6,37

2^o) par le Cl₄Sn : cyclopenteno-5,6 phényl-3 indanone-1 (XIX) :

On prépare le chlorure d'acide à partir de 2 g d'acide (indanyl-5')-3 phényl-3 propionique, dissous dans 10 cm³ de benzène auquel on ajoute 3 g de PCl₅. Sans élimination de l'oxychlorure, on porte le produit de la réaction à 0° et l'on ajoute un mélange de 4 g de Cl₄Sn dans 5 cm³ de benzène. Après 15 mn de contact, on décompose par la glace et ClH, extrait à l'éther, les solutions éthers neutres sont lavées à l'eau, séchées et distillées. On obtient 1,4 g de cétone F = 105-108° par cristallisation, on isole 1 g (rendement 55 %) de cyclopenteno-5,6 phényl-3 indanone-1 F = 119-120° identique à celle obtenue précédemment.

3^o) par l'acide polyphosphorique : cyclopenteno-5,6 phényl-3 indanone-1 (XIX) et cyclopenteno-6,7 phényl-3 indanone-1 (XX) :

L'acide polyphosphorique est préparé à partir de 13,5 g de P_2O_5 et de 6,8 g d'acide orthophosphorique à 85 % que l'on chauffe au bain d'huile jusqu'à dissolution. On ajoute 1,5 g d'acide (indanyl-5')-3 phényl-3 propionique, et l'on chauffe au bain d'huile pendant 2 h. à 110°. On décompose par la glace, extrait à l'éther. Les éthers neutres lavés à l'eau, séchés et distillés, donnent 1 gramme d'un produit se solidifiant (71 %). On distille ce produit $Eb_{1-2} = 185-195^\circ$, on obtient 0,7 g (rendement 50 %) d'un produit solide $F = 113-117^\circ$. Par cristallisation dans un mélange d'éther de pétrole, puis d'alcool méthylique, on peut isoler à la pince, deux formes de cristaux :

a) des touffes d'aiguilles blanches très abondantes de cyclopenteno-5,6 phényl-3 indanone-1 $F = 119-120^\circ$ identiques aux produits obtenus précédemment,

b) des prismes transparents de cyclopenteno-6,7 phényl-3 indanone-1 $F = 129-130^\circ$, qui représentent 10 à 20 % de la cétone précédente.

$C_{18}H_{16}O$	Calc. %	C	87,07	H	6,49
	Tr. %		87,01		6,27

(Indanyl-5')-1 phényl-3 propène-2 one-1 (XXI).

On dissout 22 g de soude dans 200 cm³ d'eau et 125 cm³ d'alcool éthylique à 95°. On ajoute 68,8 d'acétyl-5 indane, puis sous agitation, 45 g d'aldéhyde benzoïque redistillé. Après trois heures d'agitation, un précipité jaune apparaît, on continue à agiter encore pendant 3 heures. On essore, on lave avec de l'alcool éthylique à 95°, à l'eau, jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage ne soit plus alcalin. On fait recristalliser dans l'alcool à 95° ; on obtient 86 g d'(indanyl-5')-1 phényl-3 propène-2 one-1 sous forme de cristaux légèrement jaunes $F = 82^\circ$ (Rdt 81 %).

$C_{18}H_{16}O$	Calc. %	C	87,07	H	6,49
	Tr. %		87,42		6,52

Isomérisation de l'(indanyl-5')-phényl-3 propène-2 one-1 : cyclopenteno-5,6 phényl-3 indanone-1, et cyclopenteno-4,5 phényl-3 indanone-1 (XIX) (XVIII).

1^o) Emploi du Cl_3Al en milieu sulfure de carbone :

Un mélange de 5 g de propénone, 7 g de Cl_3Al , 60 cm³ de sulfure de carbone sont portés à reflux pendant 3 heures ; on verse sur de la glace, acide chlorhydrique, extrait à l'éther, distille l'éther ; on récupère la propénone de départ.

2°) Emploi du Cl_3Al en milieu nitrobenzène :

Un mélange de 5 g de propénone, 15 g de Cl_3Al , 100 ml de nitrobenzène est porté à 60° pendant 2 heures. Après traitement habituel et distillation $\text{Eb}_5 = 210-220^\circ$, on récupère la propénone de départ.

3°) Emploi du mélange $\text{Cl}_3\text{Al}-\text{ClNa}$ fondu :

Un mélange de 20 g de Cl_3Al et 4 g de ClNa est porté à 120° . Quand le mélange est liquide, on ajoute 5 g de chalcone, et l'on maintient la température en agitant à 120° . Après une minute et demie, on décompose par la glace et l'acide chlorhydrique extrait à l'éther, lave à l'eau, sèche sur SO_4Na_2 , distille l'éther. Le résidu est distillé sous vide on obtient 4 g $\text{Eb}_2 = 175-185^\circ$. Par cristallisation dans éther de pétrole $30-50^\circ$, on sépare des cristaux F $80-82^\circ$ qui, par chromatographie sur colonne d'alumine, permettent d'obtenir la cyclopenteno-4,5 phényl-3 indanone-1, aiguilles F 81° (en mélange 1/1 avec la propénone de départ qui fond à 82° ; dépression du point de fusion $63-63^\circ$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$	Calc. %	C 87,07	H 6,49
	Tr. %	87,21	6,47

Dans les eaux-mères de cristallisation, on isole par cristallisation fractionnée dans l'éthanol la cyclopenteno-5,6 phényl-3 indanone-1 F = $119-120^\circ$ (en mélange 1/1 avec la cétone F = 120° obtenue par cyclisation de l'acide (indanyl-5')-3 phényl-3 propionique il n'y a pas de dépression du point de fusion).

DEUXIÈME PARTIE

CHLOROMÉTHYLATION

Toutes les chlorométhylations ont été effectuées dans les mêmes conditions, en suivant rigoureusement le mode opératoire ci-dessous :

On agite énergiquement un mélange d'une molécule-gramme d'hydrocarbure, 125 cm³ d'une solution aqueuse de formol à 35 %, et 210 cm³ d'acide chlorhydrique ($D = 1,19$). A ce mélange, chauffé à 60°, on ajoute goutte à goutte en 6 heures, 140 cm³ d'acide sulfurique ($D = 1,84$). On continue le chauffage et l'agitation pendant 24 heures. Après refroidissement, on verse dans un litre d'eau, extrait à l'éther. Les solutions étherées sont lavées à l'eau, puis avec une solution de bicarbonate de sodium à 5 %, et à nouveau à l'eau. L'éther est séché sur sulfate de sodium, et distillé. On obtient le mélange brut des dérivés chlorométhylés de l'hydrocarbure, que l'on fractionne par distillation.

I. — TÉTRALINE.

Distillation du produit brut

On est parti de 132 g (1 mol. g) d'hydrocarbure. On a obtenu 160 g de mélange brut des dérivés chlorométhylés. Par distillation de ce mélange, on obtient les fractions suivantes :

1°) Eb ₁₄ = 100 — 107°	—	12 g
2°) Eb ₃ = 108 115° 118°	—	123 g
3°) Eb ₃ = 145 152° 155°	—	11 g
4°) Eb ₃ = 170 — 210°	—	4 g
5°) Résidu	—	10 g

La première fraction représente la tétraline qui n'est pas entrée en réaction,

la deuxième fraction est constituée par un mélange de dérivés monochlorométhylés qui seront transformés en mélange d'acides,

la troisième fraction est constituée par un mélange de dérivés dichlorés.

Etude de la 2^e fraction $Eb_3 = 108-118^0$

Mélange d'acide tétraline-carboxylique-5 et 6.

— 45 g de mélange de chlorométhyltétraline ($E_3 = 108-118^0$), ajouté à 80 g d'hexaméthylène-tétramine, 119 g d'acide acétique et 119 g d'eau sont chauffés à reflux pendant 2 heures. On ajoute alors 95 cm³ d'acide chlorhydrique pur et l'on maintient le reflux pendant 1/4 d'heure. Après extraction à l'éther, lavage avec une solution de CO_3Na_2 à 10 %, lavage à l'eau, séchage par SO_4Na_2 et distillation, on obtient 33,2 g de produit $Eb_4 = 118-123^0$.

— A ces 33,2 g de mélange d'aldéhyde dissous dans 300 cm³ d'alcool éthylique, on ajoute une solution de 76,5 g de NO_3Ag , dans 200 cm³ d'eau. On verse alors en 2 heures, sous agitation, une solution de 45 g de NaOH dans 275 cm³ d'eau ; l'agitation est continuée pendant 15 heures. On filtre, pour séparer le précipité d'argent que l'on récupère. La solution aqueuse est acidifiée par SO_4H_2 au 1/2. Le mélange d'acide précipite. On essore, lave à l'eau, sèche. On obtient : 30,5 g d'acides tétraline-carboxylique-5 et 6.

Séparation des acides tétraline-carboxyliques-5 et 6.

Le mélange d'acide brut précédent présente un point de fusion de 110-120⁰, ce qui correspondrait, d'après la courbe des points de fusion des mélanges d'acide tétraline-5 et tétraline-6 carboxyliques, à un mélange contenant de 23 à 40 % ou 60 à 73 % d'acide 6, suivant que l'on prend l'une ou l'autre branche de la courbe.

On verse 44 g du mélange d'acide, dissous dans une solution de soude 1 n à pH = 7, dans une solution aqueuse contenant 30,5 g de chlorure de baryum. On essore le précipité de sel de baryum qui s'est formé. On obtient d'une part : le précipité constitué surtout par le tétraline-6 carboxylate de baryum, et d'autre part, des eaux-mères qui contiennent le tétraline-5 carboxylate de baryum. Par acidification des eaux-mères, on régénère les produits acides. Sur chacune des deux fractions, on recommence une précipitation identique. On obtient 11 g

d'acide F 142-145° d'une part, et d'autre part 32 g d'acide F = 149-151°. Par recristallisation dans le mélange benzène-éther de pétrole, on obtient à partir de l'acide F = 142-145°, 10 g d'acide tétraline-5 carboxylique F = 151°, et à partir de l'acide F = 149-151°, 31 g d'acide tétraline-carboxylique-6 F = 154°.

Solubilité dans l'eau des tétralyl-5 et 6 carboxylates de baryum

Un mélange équimoléculaire d'acide tétralyl-5 ou tétralyl-6 carboxylique et de carbonate de baryum mis en suspension dans l'eau distillée est porté à l'ébullition pendant deux heures. On filtre et après refroidissement on extrait à l'éther. On concentre la solution par ébullition, puis on place au thermostat à 25° pendant 12 heures, où elle doit cristalliser. On suit l'évolution de son indice de réfraction. Un volume mesuré à 25° est alors prélevé et évaporé au bain-marie dans une capsule de silice tarée, puis séché à 100° sous vide. La différence de poids de la capsule donne une première estimation de la solubilité. On dose alors le baryum sous forme de sulfate de baryum.

Les résultats obtenus pour la solubilité dans l'eau à 25° sont de 8,1 g de tétralyl-5 carboxylate de baryum pour 100 cm³ de solution saturée, et de 0,4 g de tétralyl-6 carboxylate de baryum pour 100 cm³ de solution saturée.

Point de fusion des mélanges d'acide tétralyl-carboxylique-5 et tétraline-carboxylique-6

Les points de fusion des mélanges, après fusion et resolidification, ont été pris au bloc Maquenne; ils ne sont pas corrigés.

Mélange —	% acide tétraline carboxylique-5	% acide tétraline carboxylique-6	Point de fusion commençant du mélange
1	100	0	150°5
2	90	10	143°
3	80	20	125°
4	75	25	118°
5	50	50	106°
6	25	75	123°
7	20	80	131°
8	10	90	143°
9	0	100	154°

Redistillation de la 3^e fraction Eb₃ = 145-155°

La 3^e fraction Eb₃ = 145-155 g est redistillée, on isole Eb₃ = 152-153°, 8 g de dichloro-méthyl-5 8 tétraline qui, recristallisée dans l'éthanol F = 117° (litt. F = 117-118°) [42].

Redistillation de la 4^e fraction Eb₃ = 170-210°

La 4^e fraction Eb₃ = 170-210° est redistillée, on isole Eb₃ = 200-205°, 1,5 g d'un produit qui se solidifie. Recristallisé dans l'alcool, il présente un point de fusion de 42°. C'est du ditétralylméthane. Ce produit ne présente pas de dépression avec un échantillon de ditétralylméthane préparé par une autre voie.

Analyse :	C ₂₁ H ₂₄	Calc. %	C	91,30	H	8,70
		Tr. %		91,63		8,79

α-naphtoate d'éthyle :

Préparé par estérification de l'acide α-naphtoïque obtenu lui-même à partir d'α-bromo-naphtalène en suivant la technique donnée dans « Synthèses organiques » [89].

Acide tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène-carboxylique-5 à partir d'α-naphtoate d'éthyle :

L'α-naphtoate d'éthyle est hydrogéné sous pression en présence de Ni Raney W5. Le mélange d'esters isomères, après saponification, est séparé par acidification fractionnée, d'après le mode opératoire de NEWMAN et BYE [16].

On obtient l'acide tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène carboxylique-5 F = 150°5 (150-151,5) [16] [63].

Acide tétrahydro-1-2-3-4 naphtalène-carboxylique-6 à partir d'acétyl-6 tétraline :

L'acétyl-6 tétraline préparée par FRIEDEL et CRAFTS, entre la tétraline et le chlorure d'acétyle, est oxydée par l'hypochlorite de sodium, d'après NEWMAN et ZAHN [4]. On obtient l'acide tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène-carboxylique-6 F = 154-155° (154-155) [4].

Tétrahydro-1,2,3,4 naphtyl-5 carbinol :

Par estérification de l'acide tétraline-carboxylique-5, on obtient l'ester éthylique Eb₆ = 118-119° [63], qui est réduit par l'hydruide de lithium aluminium, on obtient le tétrahydro-1,2,3,4 naphtyl-5 carbinol Eb₅ = 130°; Eb_{0,5-1} = 105-107° [16]; Eb₁₂ = 154-155° [90].

Chlorométhyl-5 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène :

Suivant la préparation de NEWMAN et BYE [16], on obtient la chlorométhyl-5 tétraline Eb₅ = 114°, F = 50° (litt. Eb_{0,5-1} = 88-92°, F = 50-50°5 [16]).

— Chlorométhylation de la chlorométhyl-5 tétraline : di-chlorométhyl-5,8 tétraline.

A 3,6 g de chlorométhyl-5 tétraline, on ajoute 2,5 cm³ de formol à 35 %, et 4,2 cm³ d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$). On porte à 60° et sous agitation, on ajoute goutte à goutte en 2 heures, 2,8 cm³ d'acide sulfurique ($d = 1,84$). On continue chauffage et agitation 12 heures. Après traitement habituel, on distille sous pression réduite. On obtient :

1°) 2,6 g de chlorométhyl-5 tétraline de départ $Eb_5 = 112-116^\circ$, une partie recristallisée dans l'éthanol $F = 50^\circ$.

2°) 0,5 g de dichlorométhyl-5,8 tétraline $Eb_5 = 145-150^\circ$, qui se solidifie, recristallisée dans l'éthanol $F = 117^\circ$ ($F = 117-118^\circ$) [42].

Tétrahydro-1,2,3,4 naphtyl-6 carbinol :

Par estérification de l'acide tétraline-carboxylique-6, on obtient l'ester éthylique. 19,4 g de cet ester sont dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre et versés, goutte à goutte dans une suspension de 2 g de Al_2iH_4 dans 75 cm³ d'éther anhydre. On décompose et extrait. Par distillation $Eb_5 = 135-137^\circ$, on obtient 13,4 g de tétralyl-6 carbinol qui est recristallisé dans l'éther de pétrole $F=33-34^\circ$. Dans la littérature, donné comme liquide $Eb_{14} = 152^\circ$ [90] ; $Eb_4 = 133-4^\circ$ [4].

Phényluréthane : F 91°.

Chlorométhyl-6 tétraline :

A une solution refroidie dans la glace, de 32,4g de tétralyl-6 carbinol, dans 15,8 g de piperidine et 40 ml de pyridine anhydre, on ajoute lentement 23,4 g de chlorure de thionyle. On chauffe au reflux 6 heures, et distille. On obtient 31 g $Eb_4 = 125-127^\circ$ (litt. $Eb_{12} = 141-142$) [91].

Chlorométhylation de la chlorométhyl-6 tétraline

A 3,6 g de chlorométhyl-6 tétraline, on ajoute 2,5 cm³ de formol à 35 % et 4,2 cm³ d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$). On porte à 60° et sous agitation, on ajoute goutte à goutte en 2 heures, 2,8 cm³ d'acide sulfurique ($d = 1,84$). Après 12 heures de chauffage et d'agitation, on obtient :

1°) 2,7 g de chlorométhyl-6 tétraline de départ $Eb_4 = 125-127^\circ$,

2°) Le résidu s'est polymérisé à la distillation en une masse goudronneuse.

Ditétralyl-6-6' cétone :

A une solution refroidie et sous agitation de 9,7 g de chlorure de l'acide tétraline-carboxylique-6 et de 13,1 g de tétra-

line dissous dans 75 cm³ de sulfure de carbone, on ajoute lentement 8 g de chlorure d'aluminium. On abandonne 3 heures, puis décompose et extrait. Le résidu est distillé ; on récupère 3,5 g de tétraline, puis 12,9 g de ditétralyl-6-6' cétone Eb₄ = 230-232° qui se solidifie. Après recristallisation dans le méthanol, et dans le mélange benzène-éther de pétrole, on obtient des cristaux, F = 78°.

Analyse C ₂₁ H ₂₂ O	Calc. %	C = 86,89	H = 7,58
	Tr. %	87,22	7,67

D.N.P. = F 189° (méthanol)

Analyse C ₂₇ H ₂₈ O ₄	Calc. %	C = 68,93	H = 5,53
	Tr. %	69,15	5,53

Oxime = F 154° (méthanol)

Analyse C ₂₁ H ₂₃ NO	Calc. %	C = 82,62	H = 7,54
	Tr. %	82,73	7,52

Ditétralyl-6,6' méthane :

1°) Par hydrogénation de 5,8 g de ditétralyl-6,6' cétone, dissoute dans 75 cm³ d'alcool éthylique à 35°, additionné de 1 g de nickel Raney W5 sous 40 kg de pression, à la température de 30°, on isole par cristallisation dans l'alcool méthylique, 3,8 g de ditétralyl-méthane F = 42° et 1,3 g d'un produit solide F = 82-85°. De ce dernier produit, on isole, par recristallisation dans le mélange benzène-éther de pétrole, le ditétralyl-6,6' carbinol F = 92° identique à un échantillon provenant d'une autre voie.

2°) Par hydrogénation de 5,8 g de ditétralyl-6,6' cétone, en présence de nickel Raney W5 à 80 kg de pression, et à 80° de température, on isole une huile limpide qui, après distillation Eb₄ = 201-202° se solidifie ; recristallisée dans l'éthanol, donne des cristaux F = 41-42°.

Analyse C ₂₁ H ₂₄	Calc. %	C = 91,30	H 8,70
	Tr. %	91,52	8,85

Ditétralyl-6,6' carbinol :

On ajoute lentement sous reflux, 2 g de ditétralyl-6,6' cétone dissoute dans 50 cm³ d'éther anhydre à 0,1 g de AlLiH₄ dans 20 cm³ d'éther. On fait refluer 3 heures, décompose, extrait.

On isole 2 g de cristaux F = 90-91° qui, après recristallisation dans le mélange benzène-éther de pétrole présente un point de fusion de 92°.

Analyse C ₂₁ H ₂₄ O	Calc. %	C = 85,95	H = 8,21
	Tr. %	86,13	8,12

Dinaphtyl-2,2' méthane :

A 5,5 g de ditétralyl-6,6' méthane, on mélange 2,5 g de soufre, on chauffe au bain métallique à 225-230° pendant 1 heure 1/2. Après refroidissement, on ajoute 20 cm³ de soude 5N et chauffe jusqu'à début d'ébullition. On extrait au benzène, lave et distille. On obtient 4,2 g d'un produit Eb₄ = 230-235°, qui se solidifie. Par cristallisation dans l'alcool méthylique, on isole 2 g de dinaphtyl-2,2' méthane F = 92° (litt. = F 92° [92] 93° [93]).

II. — INDANE.

Distillation du produit brut.

En opérant toujours de la même façon, sur une molécule gramme d'hydrocarbure (118 g d'indane), on obtient 152 g de mélange brut, chlorométhylé. Par distillation de ce mélange, on obtient les fractions suivantes :

1) Eb ₃	=	90 — 105°	10,5 g
2) Eb ₃	=	111 — 116°	114 g
3) Eb ₃	=	150 — 160°	15 g
4) Eb ₃	=	170 — 200°	3 g
5) Résidu			9,5 g

La première fraction est constituée par de l'indane qui n'est pas entré en réaction,

la deuxième fraction est constituée par un mélange de dérivé chlorométhylé,

la troisième fraction est constituée par un mélange de dérivés dichlorométhylés.

Mélange d'acides indane-carboxyliques 4 et 5 :

A 45 g du mélange de monochlorométhylindanes (Eb₃ = 111-116°), on ajoute 80 g d'hexaméthylènetétramine, 119 g d'acide acétique glacial et 119 cm³ d'eau. On porte à reflux 2 heures. On ajoute alors 95 cm³ d'acide chlorhydrique (d = 1,19), et l'on maintient le reflux pendant 1/4 d'heure. Après extraction à l'éther, lavage avec une solution de CO₃Na₂ à 10 %, lavage à l'eau, séchage sur SO₄Na₂, et distillation, on obtient 34 g de mélange d'aldéhyde, Eb₁₄ = 129-133°.

Ces 34 g de mélange d'aldéhydes sont dissous dans 300 cm³ d'alcool éthylique. On ajoute une solution de 71,4 g de NO₃Ag dans 175 cm³ d'eau. On verse alors en 2 heures sous agitation, une solution de 45 g de soude dans 275 cm³ d'eau. On continue l'agitation pendant 15 heures. On essore, pour séparer le précipité d'argent que l'on récupère. La solution aqueuse est acidifiée par SO₄H₂ au 1/2. Le mélange d'acide précipite. On essore, lave à l'eau, sèche. On obtient 32 g d'acide F = 158-161°.

Séparation des acides indane-carboxyliques 4 et 5.

On dissout 16,2 g de mélange d'acide dans une solution de soude normale (environ 100 cm³), on ajuste à pH = 7. On ajoute 200 ml d'eau distillée. Dans cette solution, on verse 100 cm³ d'une solution aqueuse contenant 12,2 g de chlorure de baryum par 25 cm³ en 4 fois.

Après addition des 25 premiers cm³ de la solution de chlorure de baryum, on essore le précipité formé. On obtient d'une part un précipité de sel de baryum et d'autre part des eaux-mères. Du précipité acidifié, on isole 3 g d'acide indanyl-5 carboxylique F = 181-182°. Aux eaux-mères, on ajoute 25 cm³ de la solution de chlorure de baryum. Un précipité se forme, on essore. Du précipité, après acidification, on isole 4 g d'acide indanyl-5 carboxylique F = 182°. Après la 3^e addition et la 4^e addition de la solution de chlorure de baryum, on isole encore 3,5 g et 0,5 g d'acide indanyl-5 carboxylique F = 181-182°. Au total, on isole (3 + 4 + 3,5 + 0,5), 11 g d'acide indane-5 carboxylique F = 181-182°, à partir des 4 précipités de sel de baryum.

Dans les dernières eaux-mères, on rajoute 100 cm³ d'une solution à 5 % de chlorure de baryum, aucun précipité ne se forme, même après concentration au 1/2. On acidifie alors cette solution par de l'acide chlorhydrique au 1/2. Le mélange d'acide est cristallisé dans le benzène, on obtient 4,5 g d'un mélange d'acide F 136-138° sur lequel un essai de séparation par les solubilités des sels de baryum s'est révélé vain.

A partir de 2 g de ce mélange F = 136-138°, on est parvenu à isoler par une série de cristallisations fractionnées dans le mélange benzène-éther de pétrole 0,2 g d'acide indane carboxylique-4 F = 152-153°, identique à celui préparé par une autre voie. Mais cette séparation n'a pu être rendue quantitative.

On a alors eu recours à la courbe des points de fusion des mélanges d'acide indane carboxylique-4 et 5, donnés dans le tableau ci-dessous :

Mélange —	% acide indane carboxylique-4	% acide indane carboxylique-5	Point de fusion commençant des mélanges
1	0	100	183,5
2	3,5	96,5	178
3	5	95	176
4	10	90	171
5	20	80	160-162
6	30	70	150-152
7	40	60	153
8	50	50	133-134
9	60	40	135
10	70	30	137
11	80	20	142
12	90	10	146
13	95	5	148
14	100	0	153

D'après ces points de fusion, il est à remarquer que le mélange d'acide brut obtenu après oxydation du mélange d'al-déhyde par l'oxyde d'argent, fond à 157-161°, ce qui correspond à un pourcentage contenant environ 20 % d'acide indane carboxylique-4.

Quant, aux 4,1 g de mélange d'acides isomères F = 137-138°, mélange enrichi en isomère 4 (en effet, il provient des 16,2 g d'acides de départ auxquels on a enlevé déjà 11 g d'acide indane carboxylique-5) il correspond à un pourcentage en acide indane carboxylique-4, soit de 68 à 71 % soit de 37-29 %. Des mélanges synthétiques des acides ont été faits pour ces pourcentages et l'on a constaté l'identité de l'échantillon F = 137-138° aux points de fusion des mélanges à 70 % d'acide indane-carboxylique-4.

En prenant la valeur de 70 %, on a dans le mélange de 4,1 g d'acide : 2,9 g d'acide indane carboxylique-4 et 1,2 g d'acide indane carboxylique-5.

Au total = 11 + 1,2 = 12,2 g, soit 80,8 % d'acide indane carboxylique-5 et 2,9 g soit 19,2 % d'acide indane carboxylique-4.

Dichlorométhyl indane :

La 3^e fraction de la distillation du brut 15 g, Eb₃ = 150-160° est redistillée. On obtient 7 g d'un produit Eb₃ = 150-155° qui, après séjour dans la glace se solidifie. On essore rapidement sous vide. On obtient 2 g de cristaux huileux, on fait cristalliser dans l'alcool éthylique absolu. On obtient des aiguilles blanches F = 71-72°.

Ce corps correspond à un dérivé dichlorométhylé de l'indane.

Analyse : C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂	Cl	% Calc. = 33,02
	Cl	% Tr. = 33,20

Acide o-chlorophényl- β -propionique :

Un mélange de 7 g d'aldéhyde-o-chlorobenzoïque, de 10,4 g d'acide malonique, de 17 cm³ de pyridine, de 0,4 cm³ de piperidine, sont chauffés pendant une heure à 80°, puis 2 heures à 100° et enfin 20 minutes à reflux. Après refroidissement, on verse sur 100 g de glace et 10 cm³ de ClH concentré. On essore, lave le précipité à l'acide chlorhydrique à 10 % puis à l'eau. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient 8 g de cristaux F = 207-208° (207-209°) [51].

Cet acide est hydrogéné pratiquement quantitativement, en présence de nickel Raney W5 sous 90 kg à 80°, en acide o-chloro-phényl- β propionique F = 95-96° (94,5-95,5) [51].

Chloro-4 indanone :

A partir de 18,2 g d'acide o-chloro-phényl- β propionique, le chlorure de l'acide, et la chloro-4 indanone sont préparées suivant la technique donnée par FIESER et HERSHBERG [51]; on obtient 14,8 g de chloro-4 indanone Eb₁ = 112°, recristallisé dans l'alcool éthylique F = 90° (Eb₅ = 123-124°, F = 90°5) [51].

Chloro-4 indane :

On effectue le Clemmensen sur 14,8 g de chloro-4 indanone en suivant la technique de FIESER et SELIGMAN [94], on obtient 12 g de chloro-4 indane Eb₁₅ = 102-103° (Eb₂₄ = 108-110) [51].

Cyano-4 indane :

On suit le mode opératoire donné par FIESER et HERSHBERG [51] 4,6 g de chloro-4 indane, 2,8 g de cyanure cuivreux, et 4 cm³ de pyridine, sont chauffés dans un tube scellé pendant 15 heures à 220°. On obtient 2 g de cyano-4 indane Eb₁₅ = 130-133° (Eb₂₂ = 139-141 [51], et 0,4 g d'amide qui distille Eb₁₅ = 150-160°; recristallisée dans l'alcool, on obtient l'indane-carboxamide-5 F = 172-173° (F = 172-173°5) [51].

Acide indane-carboxylique-4 :

Cet acide a été préparé par deux voies :

1°) A partir du chloro-4 indane en passant par le lithien et action sur ce dernier d'anhydride carbonique solide suivant la technique donnée par FENTON, de WALD et ARNOLD [63]. A partir de 2 g de chloro-4 indane, on a obtenu 0,5 g d'acide indane-carboxylique-4: F = 152° (F = 152,5-153,5) [63]; (F = 152,5-153,5) [51].

2°) On porte 2 g de cyano-4 indane et 30 cm³ d'acide chlorhydrique (d = 1,19) en tube scellé à la température de 180° pendant 12 heures. On obtient 1,2 g d'acide indane carboxylique-4 F = 152-153° identique au précédent (F = 152,5-153,5) [51].

TROISIÈME PARTIE

SPECTRES D'ABSORPTION ULTRA-VIOLETS

Toutes les mesures d'absorption ultra-violette ont été faites avec un spectrophotomètre Jobin-Yvon, type Maroc. Les mesures ont été effectuées à des concentrations de 10^{-3} à 10^{-4} M., dans l'alcool éthylique à 95°. Les constantes physiques des divers produits utilisés pour ces mesures sont données ci-dessous. La synthèse de la plupart de ces composés est décrite dans les parties expérimentales précédentes.

Composés	Point de fusion ou d'ébullition	
Acide indane-carboxylique-4	153°	
Acide indane-carboxylique-5	183°5	
Acide tétraline-carboxylique-5	150°5	
Acide tétraline-carboxylique-6	154-155°	
Acide diméthyl-2,3 benzoïque	144°	[17]
Acide diméthyl-3,4 benzoïque	165°5	[17]
Indane-carboxamide-4	173°5	
Indane-carboxamide-5	143°5	
Tétraline-carboxamide-5	184°	
Tétraline-carboxamide-6	138°	
Acétyl-5 indane	Eb ₁₄ = 150°	
Acétyl-5 tétraline	Eb ₃ = 122-123°	
Acétyl-6 tétraline	Eb ₄ = 135-136°	
Diméthyl-2,3 acétophénone	Eb ₁₆ = 116-117°	[17]
Diméthyl-3,4 acétophénone	Eb ₁₃ = 131-132°	[17]
Indanone	42°	[95]
Phényl-3 indanone-1	78°	[96]
Cyclohexeno-4,5 indanone-1	64°5	
Phényl-3 cyclopenteno-4,5 indanone-1	84°	
Phényl-3 cyclopenteno-5,6 indanone-1	120°	
Phényl-3 cyclopenteno-6,7 indanone-1	130°	
Phényl-3 cyclohexeno-4,5 indanone-1	102°	
Phényl-3 cyclohexeno-5,6 indanone-1	103°	
Phényl-3 cyclohexeno-6,7 indanone-1	109°	
Phényl-3 diméthyl-4,5 indanone-1	81°	[97]
Phényl-3 diméthyl-5,6 indanone-1	121-122°	[17]
Phényl-3 diméthyl-6,7 indanone-1	101-101°5	[17]

TABLEAUX

BIBLIOGRAPHIE

ARTICLES GÉNÉRAUX SUR L'EFFET MILLS-NIXON :

- W.-M. MILLS et J.-G. NIXON : *J. Chem. Soc.*, 1930, 2510.
- L. PALFRAY. — Effet Mills-Nixon : Structures comparées de l'indane et de la tétraline.
in Grignard : *Traité de Chimie organique*, Masson éd. 1949, tome XVII, p. 976.
- L.-F. FIESER. — *in* Gilman : « *Organic Chemistry - An Advanced treatise* », volume I, 2^e éd., J. Wiley et Sons, Inc. New-York, 1943, p. 136.
- ELSEVIER'S ENCYCLOPEDIA OF ORGANIC CHEMISTRY. — Elsevier Publ. Comp. Inc. N-Y Amsterdam, 1948, 12 A, p. 103 et 12 B, p. 59.
- G. BERTHIER ET A. PULLMAN. — Une théorie électronique de l'effet Mills-Nixon. *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 88.
- G.-M. BADGER. — *Quart. Revs.*, 1951, **5**, 147.
- F.-P.-K. de JONG. — Het Mills-Nixon Effect.
These Amsterdam, 1951.
- W. HÜCKEL. — The Mills-Nixon Effect.
in Theoretical Principles of Organic Chemistry.
Elsevier, Publ. Comp. Edit., 1958, vol. II, p. 809.
-

- [1] R.-T. ARNOLD et A. BARNES. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 960.
- [2] R.-T. ARNOLD et E. RONDESTVEDT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1265.
- [3] C. DARZENS et A. LÉVY. — *C. R. Acad. Sci.*, 1935, **201**, 730 et 902.
- [4] M.-S. NEWMAN et H.-V. ZAHM. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1097.
- [5] R.-T. ARNOLD et A. BARNES. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 2393.
- [6] R.-T. ARNOLD et E. RONDESTVEDT. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2176.

- [7] R. GRANGER, H. ORZALESI et A. MURATELLE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1961 (à paraître).
- [8] J. von BRAUN, G. MANZ et E. REINSCH. — *Ann. Chem.*, 1929, **468**, 277.
- [9] R.-H. MARTIN. — *J. Chem. Soc.*, 1941, 679.
- [10] G. CAUQUIL et H. BARRERA. — *C. R. Ac. Sc.*, 1946, **233**, 679.
- [11] L.-I. SMITH et P.-N. GORDON. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3747.
- [12] G. CAUQUIL et H. BARRERA. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 944.
- [13] W. SCHARWIN. — *Ber.*, 1902, **35**, 2511.
- [14] M. ORCHIN, E.-O. WOOLFOLD et L. REGGEL. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1126.
- [15] G. BADDELEY et M. GORDON. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2190.
- [16] M.-S. NEWMAN et T.-S. BYE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 905.
- [17] R. GRANGER, H. ORZALESI et A. MURATELLE. — *C. R. Ac. Sc.*, 1959, **249**, 2337.
- [18] R. GRANGER, H. ORZALESI et A. MURATELLE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 599.
- [19] R. GRANGER, H. ORZALESI et A. MURATELLE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 1037.
- [20] FIESER et DUN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 572.
- [21] SMITH et GUSS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 805.
- [22] FLEISHER et SIEFERT. — *Ber.*, 1920, **53**, 1255.
- [23] KARRER et EPPRECHT. — *Helv. Chim. Act.*, 1940, **23**, 272.
SCHROETER. — *Ber.*, 1921, **54**, 2242.
FIESER et JONES. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1940.
- [24] R. DELAVIGNE. — Thèse doct. ès Sciences Physiques, Paris, 1958.
- [25] H.-C. BROWN et K. LE ROI NELSON. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 6292.
- [26] A. BARBOT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1930, **47**, 1314.
- [27] G. DARZENS et A. LÉVY. — *C. R. Ac. Sc.*, 1935, **201**, 730.
- [28] M. MOUSSERON et NGUYEN PHUOC DU. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 91.
- [29] K. TANAKA et MIYAJI. — *Ann. Rapt. Takeda Research Lab.*, 1949, **8**, 29.
- [30] A. KIPRIANOV et I. USHERIKO. — *Zhur. Obshhei Khim.*, 1950, **20**, 134.
- [31] T. MITSUI et A. TAMURA. — *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, 1953, **56**, 547.
- [32] Y. YAMASHITA et U. YSHII. — *J. Chem. Soc. Japan*, 1953, **56**, 547.
- [33] A. NOVELLI et P.-F. LONG. — *Bull. Soc. Chim. Peru*, 1956, **22**, 104.
- [34] J. VAVON, J. BOLLE et J. CALIN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 1025.
- [35] S. NAGANO. — *Science (Japan)*, 1947, **17**, 370.
- [36] T. YOKOSTUKA. — *J. Ag. Chem. Soc. Japan*, 1949, **23**, 22.
- [37] S. NAGANO. — *Science (Japan)*, 1949, **59**, 134.
- [38] E. BALTAZZI. — *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 167.
- [39] CASTIGLIONI. — *Zeit. Anal. Chem.*, 1935, **101**, 414.

- [40] BRUNNER et GREENE. — Brev. all., 1929, 533.850.
- [41] I.-G. FARBENINDUST. — Brev. franç., 1930, 695.095.
- [42] G.-M. BADGER, J.-W. COOK et G.-W. GROSBIC. — *J. Chem. Soc.*, 1947, 1432.
- [43] R.-T. ARNOLD. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1405.
- [44] P.-A. PLATTNER et H. RONIGER. — *Helv. Chem. Acta*, 1942, **25**, 590.
- [45] H. ARNOLD. — *Ber.*, 1943, 76 B, 777.
- [46] P. CAGNIANT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1948, **226**, 675.
- [47] P. PLATTNER, E. HEIBRONNER et A. FURST. — *Helv. Chim. Acta*, 1947, **30**, 1100.
- [48] S. DEV. — *J. Indian. Chem.*, 1955, **32**, 403.
- [49] G.-O. ASPINALL et W. BAKER. — *Journ. Chem. Soc.*, 1950, 743.
- [50] C.-K. INGOLD. — *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. — Cornell Univ. Press. New-York, 1953, p. 247.
- [51] L.-F. FIESER et E.-B. HERSHBERG. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 394.
- [52] G.-W. CAVILL, N.-A. GIBSON et R.-S. NYHOLM. — *Journ. Chem. Soc.*, 1949, 2466.
- [53] F.-G. BORDWELL et G.-D. COOPER. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1058.
- [54] R.-A. BENKESER et H.-R. KRYSIAK. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2421.
- [55] J.-F. DIPPY, S.R.C. HUGHES et J.-W. LAXTON. — *Journ. Chem. Soc.*, 1954, 1470.
- [56] M. CRAWFORD et F.H.C. STEWART. — *Journ. Chem. Soc.*, 1953, 288.
- [57] G. BADDELEY. — *Nature*, 1939, **144**, 444.
- [58] C.-K. INGOLD. — In *Developments in the Theory of Steric Hindrance*. — XIV^e Congrès International de Chimie pure et appliquée, Zurich, 1955, Birkhauser Verlag., Basel, p. 69.
- [59] R.-T. ARNOLD et P.-N. GRAIG. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2791.
- [60] R.-T. ARNOLD et J. RICHTER. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3505.
- [61] R.-T. ARNOLD et P.-N. GRAIG. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2728.
- [62] R.-T. ARNOLD, V.-J. WEBERS et R.-M. DODSON. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 368.
- [63] S.-W. FENTON, A.-E. de WALD et R.-T. ARNOLD. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 979.
- [64] R.-G. KADESCH. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1207.
- [65] G.-D. HEDDEN et W.-G. BROWN. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3744.
- [66] B. GASTAMBIDE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 842.
- [67] W.-R. MORE, R. MARCUS, S.-E. FENTON et R.-T. ARNOLD. — In « *Conference on Hyperconjugation* », Pergamon Press, London, 1959, p. 9.
- [68] W.-F. FORBES et S.-M. SHERETTE. — *Can. Journ. Chem.*, 1956, **34**, 1447.

- [69] W.-A. SWEENEY et W.-M. SCHUBERT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4625.
- [70] W.-F. FORBES et W.-A. MUELLER. — *Can. Journ. Chem.*, 1955, **33**, 1195.
- [71] W.-F. FORBES, W.-A. MUELLER, A.-S. RALPH et S.-F. TEMPLETON. — *Can. Journ. Chem.*, 1953, **35**, 1049.
- [72] E.-A. BRAUDE et F. SONDEHEIMER. — *J. Chem. Soc.*, 1955, 3754.
- [73] P. RAMART-LUCAS et J. HOCH. — *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 848.
- [74] M. MOUSSERON, JACQUIER et CHRISTOL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 346.
- [75] W.-M. SCHUBERT et W.-A. SWEENEY. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2297.
- [76] H. CHRISTOL, D.-D. KOULOODO, M. MOUSSERON et F. PLENAT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 1573, 1576.
- [77] M.-S. NEWMAN. — *Steric Effects in Organic Chemistry*, J. Wiley, édit. New-York, 1956, p. 39.
- [78] D.H.R. BARTON, R.-C. COOKSON, W. KLYNE et C.-W. SHOPPEE. — *Chemistry and Industry*, 1954, 21.
- [79] SAKSEMA. — *Proceed. Indian Acad. Sci.*, 1938, **3**, 81.
- [80] K. GANAPATHI, — *Ber.*, 1939, **72**, 1381.
- [81] M.-A. LASHEEN. — *Acta. Cryst.*, 1952, **5**, 593.
- [82] J. KISS et J. KOBER. — *Acta Chim., Acad. Sciences Hung.*, 1955, **5**, 365.
- [83] E. ALI et L.-N. OWEN. — *J. Chem. Soc.*, 1958, 1066.
- [84] G. BERTHIER et A. PULLMAN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 88.
- [85] R.-T. ARNOLD, K. MURAI et R.-M. DODSON. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4193.
- [86] R.-T. ARNOLD et W.-L. TRUETT. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5508.
- [87] R.-H. MARTIN. — *Helv. Chem. Acta*, 1947, **30**, 627.
- [88] BACHMANN et BORCKWAY. — *J. Org. Chem.*, 1948, **13**, 384.
- [89] « Synthèses Organiques », val. II, Masson édit. Paris, 1949, p. 75.
- [90] J. von BRAUN. — *Ber.*, 1922, **55**, 1700.
- [91] J. von BRAUN, GRUBER et KIRSCHBAUM. — *Ber.*, 1922, **55**, 3667.
- [92] RICHTER. — *Ber.*, 1880, **13**, 1728.
- [93] TSCHITSCHIBABIN. — *Ber.*, 1911, **44**, 450.
- [94] L.-F. FIESER et SELIGMAN. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2482.
- [95] « Synthèses Organiques », Vol. II, Masson édit. Paris, 1949, p. 361.
- [96] D.-B. BRUER, A.J.S. SORRIE et R.-H. THOMSON. — *Journ. Chem. Soc.*, 1953, 2403.
- [97] R. GRANGER, H. ORZALESI et A. MURATIELLE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1961 (*à paraître*).
- [98] J. von BRAUN, KIRSCHBAUM et SCHUMANN. — *Ber.*, 1920, **53**, 1155.
- [99] W.-G. DAUBEN et J. JIU. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4426.
- [100] ORGANIC REACTIONS, Vol. III, J. Wiley édit. New-York, 1947, p. 93.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	9
INTRODUCTION	11

PREMIÈRE PARTIE

Acylation intramoléculaire	13
Acides aryl-propioniques non substitués	14
Acides aryl-propioniques substitués	16
Acide (tétralyl-6')-3 phényl-3 propionique	16
Acide (indanyl-5')-3 phényl-3 propionique	19
Isomérisation des indanyl et tétralyl phényl propenones.....	23

DEUXIÈME PARTIE

Chlorométhylation	27
Chlorométhylation de la tétraline et de l'indane	29
Isolement des isomères sous forme d'acides	32

TROISIÈME PARTIE

Spectres U.V. et encombrement stérique	39
Acides nucléaires	40
Méthyl cétones	42
Cétones cycliques	43
CONCLUSIONS	47

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PREMIÈRE PARTIE. — Acylation intramoléculaire	51
DEUXIÈME PARTIE. — Chlorométhylation	64
TROISIÈME PARTIE. — Spectres U.V. et encombrement stérique ...	74
Tableaux A à G	77 à 83
BIBLIOGRAPHIE	85

DEUXIÈME THÈSE :

« INFLUENCE de la VISCOSITÉ sur les PERTES DIÉLECTRIQUES »

Vu et approuvé :

Montpellier, le 7 mars 1961.

Le Doyen

de la Faculté des Sciences de Montpellier :

P. MATHIAS.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 7 mars 1961.

Le Recteur

de l'Académie de Montpellier :

G. RICHARD.

MONTPELLIER

IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ

